

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**ТАШКЕНТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. АБУ РАЙХАНА БЕРУНИЙ**

**ФАКУЛЬТЕТ ГЕОЛОГИ И ГОРНОГО ДЕЛА**

**Кафедра «Металлургия»**

*На правах рукописи*

УДК 669.531.5

**МАХМУДОВ УЛУГБЕК РАВШАНОВИЧ**

**Ресурсосберегающая технология переработки различных  
золотосодержащих вторичных техногенных образований**

**Специальность 5А310301 - Metallургия (цветные металлы)**

**ДИССЕРТАЦИЯ**

**на соискание академической степени  
МАГИСТРА**

**Научный руководитель:**  
\_\_\_\_\_ к.т.н. Худояров С.Р.

**Ташкент - 2015**

## СОДЕРЖАНИЕ

|   |           |
|---|-----------|
| <b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>  | <b>4</b>  |
| <b>Глава 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПЕРЕРАБОТКИ<br/>ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ<br/>ТЕХНОГЕННЫХ ОБРАЗОВАНИЙ.....</b>         | <b>10</b> |
| 1.1. Понятия о техногенных образованиях. Классификация<br>техногенных образований.....                          | 10        |
| 1.2. Современное состояние переработки клинкера цинкового<br>производства.....                                  | 20        |
| 1.3. Бесцианидные методы выщелачивания золота из вторичных<br>техногенных образований.....                      | 26        |
| 1.3.1. Выщелачивание золота в «царской водке».....  | 26        |
| 1.3.2. Выщелачивание золота в растворах хлора.....  | 27        |
| 1.3.3. Йодидное выщелачивание.....  | 30        |
| 1.3.4. Бромидное выщелачивание.....   | 32        |
| 1.3.5. Тиокарбамидное выщелачивание золота.....   | 32        |
| 1.3.6. Аммиачно-тиосульфатное выщелачивание золота из<br>вторичных техногенных образований.....                 | 36        |
| 1.3.7. Выщелачивание в серощелочных растворах.....  | 37        |
| 1.4. Переработка золотосодержащих вторичных техногенных<br>образований методом вскрытия гидрофторидом аммония.. | 40        |
| 1.5. Выводы по главе 1.....   | 43        |
| <b>Глава 2. ОБЪЕКТ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ.....</b>   | <b>46</b> |
| 2.1. Объекты исследований.....  | 46        |
| 2.2. Методика исследований.....   | 51        |
| 2.2.1. Методика проведения гравитационного обогащения.....  | 51        |
| 2.2.2. Методика проведения флотации.....  | 53        |
| 2.2.3. Методика проведения сернокислотного выщелачивания.....   | 55        |

|        |   |    |
|--------|---|----|
| 2.2.4. | Методика проведения тиомочевинного выщелачивания..... | 57 |
|--------|---|----|

**Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЕ И ОБОСНОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ МЕДНОГО КЛИНКЕРА..... 59**

|      |   |    |
|------|---|----|
| 3.1. | Исследование процессов гравитационного обогащения медного клинкера..... | 59 |
|------|---|----|

|      |   |    |
|------|---|----|
| 3.2. | Исследование процесса угольной флотации медного клинкера..... | 64 |
|------|---|----|

|      |  |    |
|------|--|----|
| 3.3. | Исследование сернокислотного выщелачивание медного клинкера..... | 65 |
|------|--|----|

|      |   |    |
|------|---|----|
| 3.4. | Исследование тиомочевинного выщелачивания золота из медного клинкера..... | 68 |
|------|---|----|

|        |  |    |
|--------|--|----|
| 3.4.1. | Кинетика и механизм тиомочевинного выщелачивания золота..... | 68 |
|--------|--|----|

|        |  |    |
|--------|--|----|
| 3.4.2. | Лабораторные исследования тиомочевинного выщелачивания золота..... | 73 |
|--------|--|----|

|      |  |    |
|------|--|----|
| 3.5. | Принципиальная технологическая схема извлечения золота из клинкера цинкового завода..... | 78 |
|------|--|----|

|      |                        |    |
|------|------------------------|----|
| 3.6. | Выводы по главе 3..... | 81 |
|------|------------------------|----|

|  |                        |           |
|--|------------------------|-----------|
|  | <b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b> | <b>83</b> |
|--|------------------------|-----------|

|  |  |           |
|--|--|-----------|
|  | <b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....</b> | <b>85</b> |
|--|--|-----------|

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** В целях обеспечения безусловной реализации важнейших направлений и приоритетов экономической программы на 2015 год определённых Президентом Республики Узбекистан Исламом Абдуганиевичем Каримовым на заседании правительства республики 16 января текущего года и направленных на дальнейшее углубление процессов структурных преобразований и либерализации экономики, повышение конкурентоспособности отраслей и укрепление экспортного потенциала страны, поддержку развития частного предпринимательства и повышения занятости населения в течении первого квартала текущего года приняты и обеспечена реализация комплексных мер, направленных на сохранение макроэкономической стабильности и устойчивых высоких темпов роста экономики. В частности реализуются проекты по модернизации, техническому и технологическому обновлению, а также ввод в строй новых производственных объектов и мощностей способствовали дальнейшему углублению процессов структурных преобразований и диверсификации ведущих отраслей промышленности [1].

Динамичными темпами развивается и горно-металлургическая промышленность. Под руководством главы государства Ислам Абдуганиевичя Каримова в данной сфере проделана масштабная работа по внедрению новых методов добычи и переработки полезных ископаемых, подготовки кадров, созданию условий для эффективного труда рабочих и служащих, модернизации и техническому переоснащению предприятий отрасли [2].

Цветная металлургия является одной из важнейших отраслей промышленности. Снижение содержания металлов в перерабатываемых рудах, всемирное истощение богатых и легко вскрываемых рудных месторождений и повышение требований к охране окружающей среды

указывают на необходимость уделения особого внимания на повышение комплексности использования сырья, применения ресурсо- и энергосберегающих технологий, утилизации всех ценных компонентов, в отходах и полупродуктах металлургического производства.

Проблема снижения качества минерально-сырьевой базы, истощение запасов богатых и легкообогатимых руд, коснулась и золотодобывающую отрасль Республики. Для достижения достигнутых объемов производства золота заставляет ставить вопрос о вовлечении в переработку различных золотосодержащих вторичных техногенных образований.

К примеру, источниками сырья для извлечения благородных металлов могут быть отходы и полупродукты Алмалыкского горно-металлургического комбината. Одним из таких техногенных образований, содержащих благородные металлы, является медный клинкер от переработки цинковых кеков.

В клинкере цинкового производства содержится до 5,0 % меди, 2,40 % цинка, 0,01 % кадмия, 1-10 г/т золота, 100-500 г/т серебра и много других ценных компонентов. Около 600 тыс.т такого клинкера уже накоплено в отвалах, причем, при полной загрузке завода, в год образуется дополнительно около 70 тыс.тонн такого ценного материала. Несмотря на высокое содержание ценных компонентов, клинкер цинкового производства фактически находится вне производственного цикла [3-6].

Вовлечение клинкера в производство позволит комбинату дополнительно получать значительное количество благородных металлов и другой ценной продукции. Для получения благородных металлов из медного клинкера требуемого качества необходима соответствующая технология. Несмотря на всю остроту и актуальность проблемы, до сих пор отсутствует современная эффективная, экономически целесообразная технология извлечения металлов из медного клинкера.

В этой связи исследование процессов переработки различных золотосодержащих вторичных техногенных образований, в нашем случае клинкера цинкового производства является весьма **актуальной**.

**Степень изученности проблемы.** Клинкер представляет собой сложный многокомпонентный комплекс, переработка которого представляет собой сложную технологическую задачу. До настоящего времени рациональной схемы переработки клинкера не существует. Поиском рациональной технологии переработки клинкера было посвящено много исследований [7].

Основным способом переработки клинкера была шахтная плавка совместно с другим медьсодержащим сырьем. Внедренная на некоторых заводах России и стран СНГ, эта технология не отвечала современным экономическим требованиям и не обладала экономической эффективностью [8-10]. Отвалы клинкера продолжали расширяться, нанося невосполнимый ущерб окружающей среде из-за проникновения в почву и гидросферу ионов тяжелых металлов (медь, цинк, кадмий, свинец) и других (мышьяк) токсичных веществ.

Предпринимались многочисленные попытки решить проблему и создать высокорентабельную и экологически чистую технологию переработки отвалов клинкера, однако они строились на базе использования различных пиromеталлургических приемов, и, следовательно, имели присущие пиromеталлургии недостатки [11-13].

Первые опыты по обогащению клинкера относятся к 1940 году. Ученые С.И.Митрофанов и П.Ф.Еремин показали, что из клинкера применяя отсадку, магнитную сепарацию и флотацию можно выделить тяжелую фракцию, обогащенную металлами и коксиком [14].

В работе [15] описана комплексная, безотходная технология переработки клинкера гидрометаллургическим путем. Сущность ее

заключается в последовательном и селективном выделении из измельченного клинкера сначала меди (а также цинка) выщелачиванием серной кислотой при нагреве всего до 60-80<sup>0</sup>С и цементации железным скрапом, затем извлечении золота (серебра) из отмытого водой твердого остатка сорбционным цианированием и флотационным выделением угля (коксика) из отвальной пульпы.

Несмотря на множество проводимых работ по переработки клинкера цинкового производства до сих пор нет эффективной технологии переработки клинкера, и исследования в этом направлении продолжаются.

**Цель исследования** разработка эффективной экологически безопасной технологии, извлечения золота и серебра из медного клинкера с использованием обогатительных и гидрометаллургических способов, в основе которых лежат безцианистые методы выщелачивания.

**Задачи исследования.** Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- проведение анализа существующих технологий переработки различных золотосодержащих вторичных техногенных образований;
- изучены химический, минералогический и гранулометрический составы медного клинкера;
- изучено влияние компонентов содержащихся в клинкере на показатели тиомочевинного выщелачивания золота и серебра;
- изучена возможность извлечения железа и его соединений из медного клинкера методами гравитационного обогащения;
- изучена возможность выделения коксика, содержащегося в медном клинкере флотационным обогащением (угольная флотация);
- изучены процессы сернокислотного выщелачивания хвостов угольной флотации;

- экспериментально обоснована эффективность тиомочевинного выщелачивания золота, содержащегося в медном клинкере.

**Объект и предмет исследований.** Объектом исследований послужил медный клинкер цинкового завода (ЦЗ) Алмалыкского горно-металлургического комбината (АГМК).

**Предметом исследования** является исследование комбинированной технологии переработки клинкера цинкового производства, включающий обогатительные и гидрометаллургические процессы.

**Методы исследований.** В основу работы положено изучение гравитационного и флотационного обогащения, процессов сернокислотного и тиомочевинного выщелачивания компонентов клинкера. Для исследований использованы современные химические и физико-химические методы исследований.

**Гипотеза исследования** заключается в применении тиомочевинного выщелачивания для извлечения золота из клинкера цинкового производства.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

- применение комбинированной схемы переработки клинкера цинкового производства, включающей процессы гравитационного, флотационного обогащения и гидрометаллургические процессы;
- выщелачивание золота и серебра, содержащегося в медном клинкере сернокислыми тиомочевинными растворами.

**Научная новизна:**

- установлена возможность извлечения железа и его соединений из медного клинкера методами гравитационного обогащения;
- установлена возможность выделения коксика, содержащегося в медном клинкере флотационным обогащением (угольная флотация);
- обоснована эффективность тиомочевинного выщелачивания золота и серебра, содержащегося в медном клинкере.

### **Научная и практическая значимость результатов исследования.**

Результаты исследований тиомочевинного выщелачивания золота, содержащегося в медном клинкере являются новыми и вносят определенный вклад в развитие науки о комплексном использовании минерально-сырьевой базы Узбекистана.

**Реализация результатов.** Полученные результаты использованы в учебном процессе при чтении курсов «Металлургия благородных металлов», «Металлургия тяжёлых цветных металлов» и «Комплексное использование сырья в металлургии» для бакалавров направления 5310300 «Металлургия».

**Апробация работы.** Основные положения диссертации докладывались на ежегодных конференциях молодых ученых, а также на Республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы рационального недропользования» прошедшей в сентябре 2013 года в г. Ташкент.

**Опубликованность результатов.** Основные положения диссертационной работы опубликованы в материалах научно-практических конференций молодых ученых ТашГТУ, проведенных в 2013-2015 годах.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 3 разделов и заключения, содержит 88 страниц текста, включая 15 иллюстраций, 12 таблиц, список литературы из 42 наименований.

Выражаю глубокую благодарность всем сотрудникам кафедры «Металлургия» ТашГТУ за постоянную методическую помощь и ценные консультации при подготовке диссертации.

# **Глава 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ ВТОРИЧНЫХ ТЕХНОГЕННЫХ ОБРАЗОВАНИЙ**

## **1.1. Понятия о техногенных образованиях. Классификация техногенных образований**

В литературе, посвященной проблемам комплексного использования минерального сырья и освоения отходов горного производства, ряд горно-геологических терминов и категорий трактуется неоднозначно. Ниже приведены понятия следующих техногенных образований:

- техногенные минеральные образования (объекты);
- техногенные месторождения;
- природно-техногенные объекты.

**Техногенные минеральные образования (объекты)** — скопления минеральных веществ на поверхности Земли или в горных выработках, образовавшиеся в результате их отделения от массива и складирования в виде отходов горного, обоганительного, металлургического и другого производства.

**Техногенные месторождения** — техногенные образования, по количеству и качеству содержащегося минерального сырья пригодные для эффективного использования в сфере материального производства.

**Природно-техногенные объекты** — минеральные объекты, представленные неотделенным от массива природным веществом в виде целиков, вскрытых недоработанных (оставленных) блоков на отработываемых ранее месторождениях [16]

Вопросы классификации техногенного минерального сырья, горнопромышленных отходов и техногенных месторождений затрагиваются в многочисленных публикациях [17]. Как правило, это целевые классификации, создаваемые для учета и анализа потерь и отходов в

различных производственных отраслях. В работе [18] проведена типизация горно-технологических отходов, и выполнено разделение их по месту образования (коренные или россыпные месторождения, обогатительные фабрики, металлургические заводы, теплоэлектростанции) и типу отходов (породы вскрыши, шлаки, золы, кеки и т.д.). В работе [19] приведены сведения классификации отходов и потерь горно-металлургического цикла по нескольким признакам:

а) по производственным отраслям (угольная, черная и цветная металлургия, химическая промышленность, стройиндустрия, производство ядерных материалов);

б) по фазовому составу: твердые, жидкие, газообразные;

в) по производственным циклам: при добыче (вскрышные и другие безрудные породы), при обогащении (хвосты, шламы, сливы), при гидрометаллургии (растворы, кеки), при пирометаллургии (шлаки, возгоны).

Классификации техногенных месторождений детально рассмотрены также в работе [20].

Краткий обзор классификаций объектов техногенного сырья показывает, что большинство их носит общий характер, и направлены они на ревизию и паспортизацию техногенного минерального сырья отдельных горнодобывающих регионов. Специальных классификаций техногенного минерального сырья для нужд конкретных отраслей, за исключением стройиндустрии, не создавалось.

Учитывая все возрастающий интерес к техногенному сырью в золотодобыче, представляется целесообразной разработка специальной классификации, которая, по возможности, охватывала бы все многообразие видов вторичного золотосодержащего сырья и являлась бы основой для ревизии и оценки техногенных минеральных объектов на золото.

В предлагаемой систематике техногенных золотосодержащих объектов выделены две группы:

**1) литотехногенные;**

**2) остаточные.**

В первую группу включены классы объектов, сформированных при переработке руд (песков) и пород, отделенных от массива: техногенные россыпи, хвосты обогащения, отвалы забалансовых руд и вскрышных пород, золоотвалы, остаточные кучи после цианирования и др.

К группе «остаточных» отнесены месторождения и их части, испытавшие техногенное воздействие в горном массиве — целики и вскрытые забалансовые руды, сульфидные и угольные горельники, блоки подземного выщелачивания.

Виды и подвиды техногенных золотосодержащих объектов выделяются внутри классов в соответствии технологией переработки руд и их составом.

Техногенные месторождения, представленные хвостами обогащения, являются достаточно специфическими образованиями, отличающимися от других техногенных объектов вещественным составом, условиями накопления и хранения, набором остаточных реагентов и влиянием микроорганизмов определенных видов. Сведения о промышленном содержании золота и других благородных металлов в хвостах обогащения руд различных металлических полезных ископаемых многочисленны. Это хвосты обогащения руд месторождений золота различных геологопромышленных типов.

Масштабы, уровень содержания золота и значимость данных техногенных объектов для золотодобывающей отрасли различны. За рубежом хвосты собственно золоторудных месторождений с содержанием золота от 0,5 до 1,5 г/т активно вовлекаются в повторную переработку.

Запасы золота на отдельных хвостохранилищах в ЮАР составляют десятки тонн, а годовая производительность вновь созданных предприятий по извлечению золота из хвостов достигает 3–5 т.

Большой интерес как источник благородных металлов представляют хвосты обогащения руд цветных и редких металлов. Уровни накопления золота здесь сопоставимы с отходами переработки руд собственно золоторудных месторождений. Причем о повышенных концентрациях золота и других благородных металлов иногда не было известно, либо уровень их содержания в исходной руде на момент отработки не представлял экономического интереса. Так, после отработки некоторых ртутных месторождений в США было установлено, что содержание золота в отвалах составляет около 5 г/т, а запасы его в хвостохранилищах достигают 30 тонн [21].

Наряду с практическим интересом к золотосодержащим хвостам как к источнику дешевого сырья, в последние годы многие хвостохранилища рассматриваются с природоохранной позиции как объекты повышенной опасности для окружающей среды. Особое внимание в этом плане заслуживают хвосты золотоизвлекающих фабрик, где на протяжении многих лет использовались весьма токсичные реагенты — ртуть, цианиды, и извлечение золота было сопряжено с высвобождением и поступлением в хвосты в больших количествах мышьяка, сурьмы, серы и других вредных компонентов.

Истощение сырьевой базы золотодобывающих предприятий, так или иначе, заставляет ставить вопрос о вовлечении в переработку извлеченных и складированных забалансовых руд и минерализованных пород вскрыши. За рубежом решение этой проблемы началось в массовом масштабе после появления дешевых технологий извлечения золота из бедных руд. В частности, в переработку методом кучного выщелачивания стали активно

вовлекаться отходы горного производства с содержанием металла 0,8–1,5 г/т. В России к решению этой проблемы подошли несколько позже, хотя в переработку по традиционным схемам обогащенные золотом породы отвального комплекса вовлекались давно. В Сибири такие отвалы переработаны на Саралинском, Артемовском и Коммунарском рудниках. В настоящее время активно осваивается отвальный комплекс ООО «Соврудник». Для ряда большеобъемных золоторудных объектов со штокверковым типом руд актуальным, является раздельное складирование пустых и слабоминерализованных пород и направленное формирование техногенного объекта, благоприятного для последующего освоения методом кучного выщелачивания.

Определенный интерес в отношении золотоносности могут представлять продукты переработки нерудного сырья и отходы горно-химического производства и топливно-энергетического комплекса.

Из нерудного сырья наиболее интересны техногенные образования, связанные с продуктами и отходами переработки месторождений песчано-гравийных смесей (ПГС), учитывая, что объемы добычи и переработки ПГС значительно превышают суммарный объем переработки руд черных и цветных металлов и что кларк концентрации золота в них повышен относительно всех горных пород на порядок.

Проблема изучения распределения золота в месторождениях ПГС и продуктах их переработки, а также комплексного освоения, в частности, попутного извлечения из ПГС благородных металлов, ставилась и решалась многими исследователями [22].

Исследованиями установлено, что:

- содержание золота в исходных ПГС изменяется от первых миллиграммов до 60 мг/м<sup>3</sup>;

- в отложениях ПГС преобладает тонкий металл (класс менее 0,15 мм) пластинчатых и уплощенных форм с очень низким весом отдельных золотинок;

Говоря о перспективах извлечения золота из песчано-гравийных смесей и отходов их переработки, можно рассматривать 3 возможных варианта.

1. Врезка аппаратов гравитационного обогащения в технологическую схему при «мокрой» переработке ПГС на дробильно-сортировочных фабриках и попутное извлечение благородных металлов.

2. Формирование обогащенных золотом участков на картах намыва и в шламоотстойниках и их последующая переработка с использованием традиционных гравитационных технологий извлечения тяжелых металлов.

3. Глубокая комплексная переработка ПГС с извлечением всех сопутствующих компонентов.

Опыт работ по включению аппаратов гравитационного обогащения (шлюзов мелкого наполнения) в технологическую схему при «мокрой» переработке ПГС на дробильно-сортировочных фабриках (ДСФ), полученный на Песчанской ДСФ и землечерпательном снаряде ПЧС-609, показал сложность решаемой задачи. При полупромышленных испытаниях устройств шлюзового типа уровень извлечения металла не превысил 6%. Низкое извлечение золота обусловлено малой гидравлической крупностью подавляющей части золотинок, а также трудностью ввода золотоизвлекающего устройства в оптимальный режим работы без ущерба для основной технологии обогащения песков. Представляется, что и более совершенные аппараты гравитационного обогащения, способные извлекать тонкое и мелкое золото (концентратор Knelson, Итомак и др.), не смогут обеспечить рентабельного извлечения металла из ПГС из-за его низкого содержания (первые десятки миллиграммов) и больших объемов перерабатываемой смеси [22]. Проблема может быть решена с использованием

высокопроизводительных предконцентраторов, т.е. устройств, позволяющих концентрировать большую часть золота в малом объеме промежуточного продукта и непрерывно выводить его из основной технологической цепи для переработки на более эффективных аппаратах. Роль предконцентраторов, вероятно, могли бы выполнять отсадочные машины, винтовые сепараторы и гидроциклоны. К сожалению, все это значительно усложняет технологическую схему переработки песков и может свести к минимуму рентабельность работ по попутному извлечению золота из ПГС.

Другим механизмом предварительной концентрации золота при переработке ПГС является формирование обогащенных золотом шламоотстойников. Процесс сортировки ПГС и последовательное удаление из них гальки и гравия, а при производстве бетонных песков — алевритовой и глинистой составляющих, приводит к существенному накоплению золота в продуктах мелких и тонких фракций.

В последние годы повышенный интерес проявляется к извлечению золота из отходов сернокислотного производства (пиритных огарков) и переработки калийных солей. Промышленный интерес в отношении золота могут представлять золоотвалы ТЭЦ [23].

Повышенные концентрации цветных, редких и благородных металлов установлены для многих месторождений каменных и бурых углей мира. Наибольшее потенциальное значение имеют германий, уран, галлий, молибден, рений, золото, серебро. Что касается золота и серебра, то их распределение в углях крайне неравномерное — от следов до первых граммов на тонну. Сведения о добыче золота из золы углей немногочисленны. По зарубежным данным, в штатах Вайоминг и Южная Дакота (США) добывали золото при среднем содержании его в угле 2,8 г/т, в золах — до 17 г/т. Имеются данные о чрезвычайно высоком содержании золота в золе чешских антрацитов — до 35 г/т. В России повышенные

концентрации золота и других благородных металлов установлены для каменных и бурых углей Урала, Сибири и Дальнего Востока. Так, при обогащении на центробежном сепараторе Кнельсона зол и углей Бородинского и Назаровского месторождений (Канско-Ачинский буроугольный бассейн) содержания золота в концентрате достигали соответственно 4,9 и 6,0 г/т при выходе концентрата 0,33 и 0,37%. Значительно более высокие концентрации золота установлены в золах и золошлаковых отходах Рефтинской ГРЭС (Свердловская область), сжигающей угли Экибастузского месторождения. Установлено, что среднее содержание золота в золошлаковых отвалах этой ГРЭС составляет 100–150 мг/т. Промышленная обогатительная установка на базе центробежного сепаратора Кнельсона с производительностью 40 м<sup>3</sup>/ч позволила получать концентраты с содержанием золота 500–600 г/т. Золото находится, преимущественно, в свободной форме. Крупность зерен — 10–300 мкм. Форма золотин сферическая, оплавленная. На характер распределения золота в отдельных зонах золотвалов влияла сегрегация тяжелых минералов при формировании шламоохранилища. В месте разгрузки золото обычно крупнее 0,1 мм, в золе, улавливаемой электрофильтрами, находится только мелкое золото (0,1мм). Золото большей частью заключено в шлаке (85%), выход его составляет 20–25%, а золы 75–80%.

В классе «металлургические шлаки и кеки» наибольший ресурсный потенциал благородных металлов имеют шлаки медеплавильного и кеки цинкового производства.

Из литературных данных [21, 24] выявлено, что в Норильском промышленном районе уровень содержания благородных металлов в шлакоотвалах (суммарное содержание ЭПГ и Au по различным отвалам от 1 до 2,2 г/т) и их ресурсы позволяют говорить о металлургических отвальных шлаках как потенциальном сырье, в котором кроме благородных металлов

заклучены Ni —16 тыс. т (содержание от 0,04 до 0,12%), Cu — 52 тыс. т (содержание от 0,2 до 0,37%) и Co — 11 тыс. т (содержание от 0,05 до 0,07%). Содержание металлов в шлаках крайне неравномерное. Отдельные их разности, несущие включения сульфидов и штейна, характеризуются двухзначным содержанием благородных металлов и первыми (до десятков) процентами Cu и Ni.

Значимая (до прямой) корреляция содержаний цветных и благородных металлов позволяет предлагать технологическую схему предобогащения шлаков, основанную на рентгенрадиометрической сепарации. Полученный концентрат может быть переработан по флотационной схеме. Проведенные технологические испытания показали реальность такого подхода. Возможна переработка предварительно обогащенных шлаков по пирометаллургической схеме, что так же показано испытаниями на малых технологических пробах.

Рентгенрадиометрической сепарации должно предшествовать грохочение шлаков по классу — 10 мм. Подрешетный продукт после гравитационного обогащения может быть переработан по пирометаллургической или флотационной схеме.

Данная технология доизвлечения благородных и цветных металлов должна удачно вписаться в существующее на шлакоотвале производство щебня и материала для подсыпки дорог и наполнителя в бетон.

Мировой опыт показывает, что доизвлечение благородных металлов из шлаков Cu-Ni производства становится рентабельным при уровне их содержания 0,4–0,6 г/т. В шлаках Никелевого завода этот уровень превышен в 3–4 раза. Не меньшим ресурсным потенциалом обладает и шлакоотвал Медного завода Норильского горно-металлургического комбината.

В группе «остаточных» техногенных месторождений на закономерности распределения металла определяющее влияние оказывают

геологические и горно-технические факторы, а также применяемые системы отработки объектов. Так, для отработанных месторождений с крутопадающими рудными телами общей закономерностью в размещении остаточных запасов будет уменьшение их величины с глубиной и снижение содержания металла в них. Верхние горизонты месторождений содержат значительные запасы богатых руд. Повторная отработка их, как правило, затруднена из-за наличия подработанного пространства на нижних горизонтах.

Несмотря на то, что при формировании остаточных техногенных месторождений влияние экзогенных факторов значительно слабее, антропогенное вмешательство играет определенную роль в изменении вещественного состава коренных руд. Появление в горном массиве открытых полостей и систем трещин, связанных с ведением разведочных и очистных работ, приводит к повышению притока воды и воздуха, что обуславливает геохимические изменения пород и руд, а также может привести к перегруппировке рудного вещества. Наибольшие изменения претерпевают руды с высоким содержанием сульфидов находящиеся в обстановке повышенного водопритока. Данное обстоятельство должно учитываться при изучении такого рода объектов.

Блоки подземного выщелачивания. Техногенное вмешательство в результате подземного выщелачивания металлов приводит к необратимому изменению месторождений и трансформации исходного состава руд и вмещающих пород. Примеры использования технологии подземного выщелачивания золота из коренных руд и песков россыпей немногочисленны. Известен опыт скважинного выщелачивания золота из россыпей с использованием цианидной и оксигидрохлоридной технологий [24].

Примером выщелачивания коренных руд является Гагарское месторождение на Урале. Здесь из зоны обводненных золотоносных милонитизированных метасоматитов золото выщелачивается по оксигидрохлоридной технологии. Литературных данных, позволивших бы охарактеризовать формируемый при этом техногенный объект, пока нет.

В отличие от природных рудных и россыпных месторождений золота, изучение и оценка техногенных золотосодержащих объектов имеет свою специфику [15].

Эта специфика определяется тем, что:

- техногенные объекты, обладая определенным набором ценных потребительских свойств, одновременно являются мощными загрязнителями окружающей среды;

- место локализации и пространственные границы объектов в большинстве случаев известны;

- сырье, прошедшее через стадию обогащения, упорно для последующей переработки, поэтому при технико-экономическом обосновании повторного его освоения требуется проведение углубленных геолого-технологических исследований под новые, более совершенные технологии;

- по физико-механическим свойствам техногенное сырье хорошо подготовлено для применения геотехнологических методов отработки (скважинной гидродобычи, кучного выщелачивания, внутриотвального обогащения и др.), и при оценке должно изучаться на предмет возможности их использования.

Из приведённой классификации вторичных техногенных образований и краткого анализа существующих способов извлечения золота из них можно сделать вывод о том, что вторичные техногенные образования являются многокомпонентными системами со сложным минералогическим составом, в

которых золото находится в различных формах, подобно упорным золотосодержащим рудам.

К вторичным техногенным образованиям относится и медный клинкер, являющийся отходом цинкового производства. Клинкер является ценнейшим сырьём, содержащим много ценных компонентов, среди которых особый интерес представляют благородные металлы, в частности золото и серебро. По данным приведённым в источниках [3, 7, 8, 25-27] в клинкере содержится: золота 3,0 – 5,0 г/т; серебра 200 - 500 г/т; палладия 0,8 - 1,2 г/т; молибдена 140 – 150 г/т; олова 172 – 175 г/т; селена 70 - 80 г/т; висмута 46 – 50 г/т ; меди 1,9 – 5,0 %, цинка 2,29 -3,5%, свинца 1,28% и т.д. Для всех перечисленных компонентов установлены минеральные формы.

## **1.2. Современное состояние переработки клинкера цинкового производства**

Первые опыты по обогащению клинкера относятся к 1940 году. Ученые С.И.Митрофанов и П.Ф.Еремин показали, что из клинкера применяя отсадку, магнитную сепарацию и флотацию можно выделить тяжелую фракцию, обогащенную металлами и коксиком [14].

Мокрая магнитная сепарация различных классов крупности клинкера показала, что степень концентрации меди в магнитном продукте резко падает с уменьшением крупности материала. Вместе с тем, в хвосты магнитной сепарации переходит до 70% меди. Но для отдельных видов клинкера магнитная сепарация положительных результатов не дает [28] .

Магнитной сепарации подвергали также клинкеры, полученные при вельцевании шлаков свинцовой плавки. В период длительной работы вельц печи УКСЦК магнитный концентрат полученный из клинкеров,

использовали в свинцовом производстве для фьюмингования жидких шлаков, в качестве цементатора свинца из жидких штейнов.

Магнитный концентрат может быть использован вместо чугуновой стружки как цементатор при обогащении окисленных медных руд по методу Мостовича. Применение магнитного концентрата позволяет интенсифицировать процесс измельчения осадителя и повысить извлечение меди в концентрат до 84% при содержании её 30-33%.

Исследованиями установлено, что отсадка и концентрация на столах дробленного до 6 мм клинкера обеспечивает высокие результаты. Так при исходном содержании меди и углерода 1,11% и 20,7%, получен концентрат (выход 20%), содержащий 1,31% меди и 4,3% углерода при извлечении 93,5% и 16,5% соответственно. Хвосты отсадки получены с содержанием углерода 84%. Полученный в результате коксик близок к товарному и может быть использован в процессе вельцевания.

С целью получения более богатого медного концентрата, обогащенного благородными и редкими металлами возможно применение комбинированных схем, предусматривающих сочетание отсадки с магнитной сепарацией или флотацией. Перед магнитной сепарацией концентрат отсадки необходимо измельчить до -2, -1мм. Флотация позволяет получать богатый медный концентрат, чем магнитная сепарация, однако при этом снижается извлечение благородных металлов.

В работе [29, 30] описана комплексная, безотходная технология переработки клинкера гидрометаллургическим путем. Сущность ее заключается в последовательном и селективном выделении из измельченного клинкера сначала меди (а также цинка) выщелачиванием серной кислотой при нагреве всего до 60-80<sup>0</sup>С и цементации железным скрапом, затем извлечении золота (серебра) из отмытого водой твердого остатка сорбционным цианированием и флотационным выделением угля (коксика) из

отвальной пульпы. Технология предусматривает выделение благородных металлов по хорошо известному высокоэффективному процессу сорбционного цианирования в пульпе с использованием анионита АМ-2Б и последующей тиомочевинной десорбцией.

Основным преимуществом этой гидрометаллургической технологии является возможность комплексной и безотходной переработки с полной утилизацией громадных отвалов клинкера с высоким извлечением в товарную продукцию:

- золота и серебра на 80-90 и 55-65% соответственно в виде сплава Доре (1,7% золота, 98% серебра);
- меди на 90-95% в виде медного порошка (95% меди);
- угля (коксика) на 95% в угольный концентрат (90% углерода), являющейся энергетическим топливом;
- силикатных хвостов (70% кремнезема) и гипсогидратного кека, пригодных для использования в производстве стройматериалов.

Технология универсальна по отношению ко всей массе отвалов клинкера, подлежащих утилизации, поскольку ее показатели, в первую очередь, остаточное содержание ценных компонентов после извлечения, практически не зависят от их содержания в клинкере, его состава, степени окисленности, крупности и т.п.

Эта технология предусматривает:

- замкнутый водооборот, исключаящий загрязнение гидросферы района сточными водами; что же касается пыле- и газовыделения, то они, естественно, отсутствуют практически полностью;
- выделение мышьяка в виде продукта, пригодного для безопасного захоронения, использование в качестве основных реагентов наиболее дешевых и доступных сегодня- серной кислоты, известняка и железного скрапа;

- полную утилизацию клинкера с ликвидацией колоссальных отвальных полей для последующей рекультивации территории;
- применение современного высокопроизводительного промышленного оборудования.

К основным недостаткам данной технологии можно отнести применение ядовитых цианистых соединений для выщелачивания золота и серебра, а также использование дорогостоящих сорбентов для выделения золота и серебра из цианистых растворов.

В работе [28] описан способ, при котором, учитывая высокое содержание в клинкере меди (до 5 %) и сопутствующих меди благородных металлов исследовалась возможность переработки клинкера плавкой совместно с другим медьсодержащим сырьем. Основным способом явилась флюсовая шахтная плавка как необработанного, так и подвергнутого горячему брикетированию клинкера.

В работе [32] были проведены исследования по выщелачиванию измельченного до 80-90% класса 0,074 мм медного клинкера с 10-25% ной серной кислотой, при отношении Т:Ж=1:1; 1:1,5, при температуре 60-75°C и продолжительности процесса от одного до двух часов. Извлечение железа при этом составило более 80%, меди до 10%, цинка 55-60% в раствор. Основная часть меди и благородные металлы полностью остаются в кеке.

На рис 1.1. приведена принципиальная технологическая схема переработки клинкера цинкового производства.

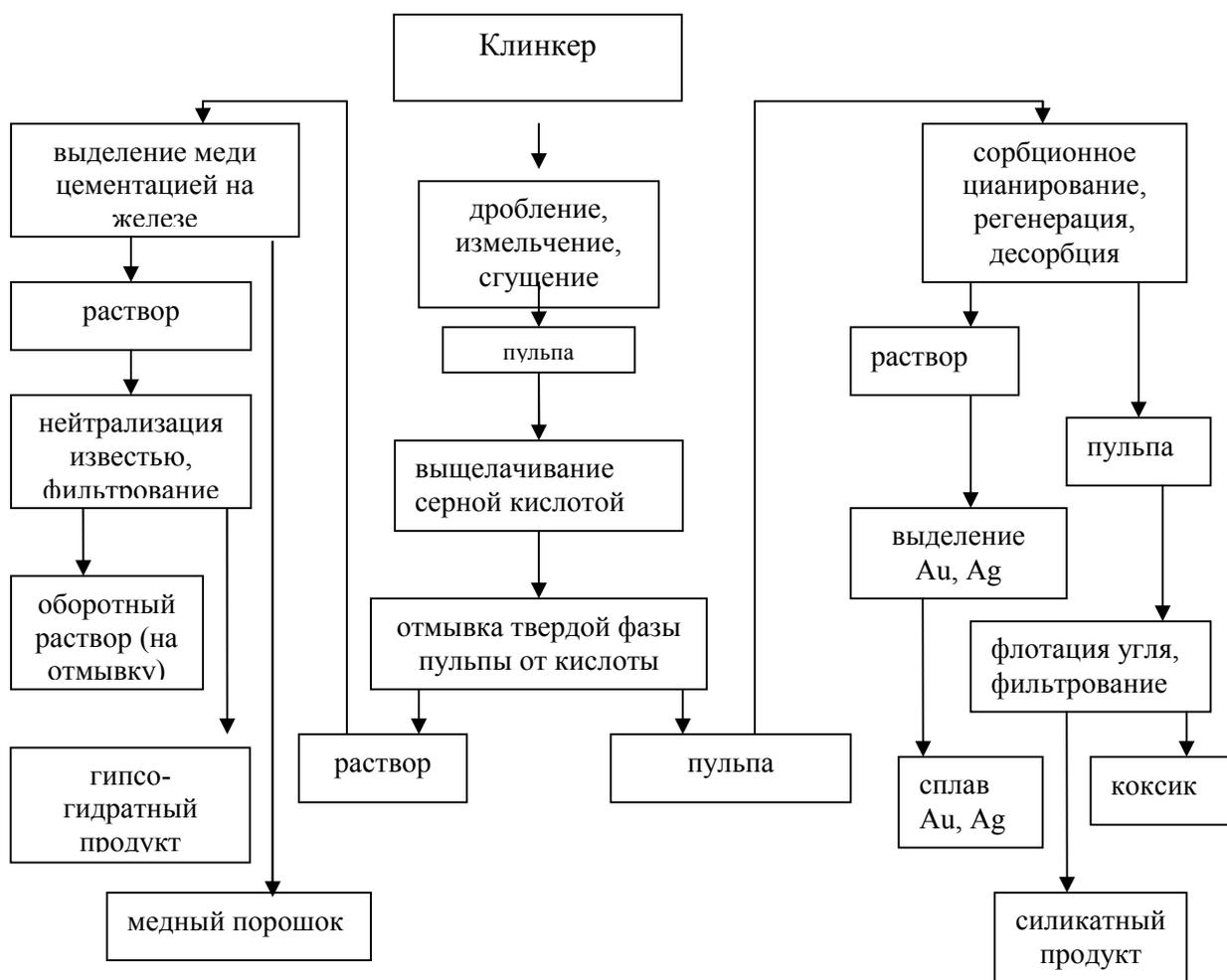


Рис.1.1. Принципиальная технологическая схема комплексной безотходной переработки клинкера

За последнее время в ФГУП ВНИИХТ были выполнены исследования, направленные на совершенствование гидрометаллургической технологии. В первую очередь это относится к разработке альтернативного цианидного способа выщелачивания благородных металлов (рис.1.2.). Полученные результаты показали возможность эффективного применения бесцианидного процесса извлечения золота. В этом случае не требуется применения сорбционной технологии (операции сорбция-десорбция, регенерация сорбента) и последующего децианирования пульпы, что приводит к снижению капитальных затрат и эксплуатационных расходов на 20-30%.

Таким образом, только капитальные затраты сократятся до 6,8 млн долл. США.

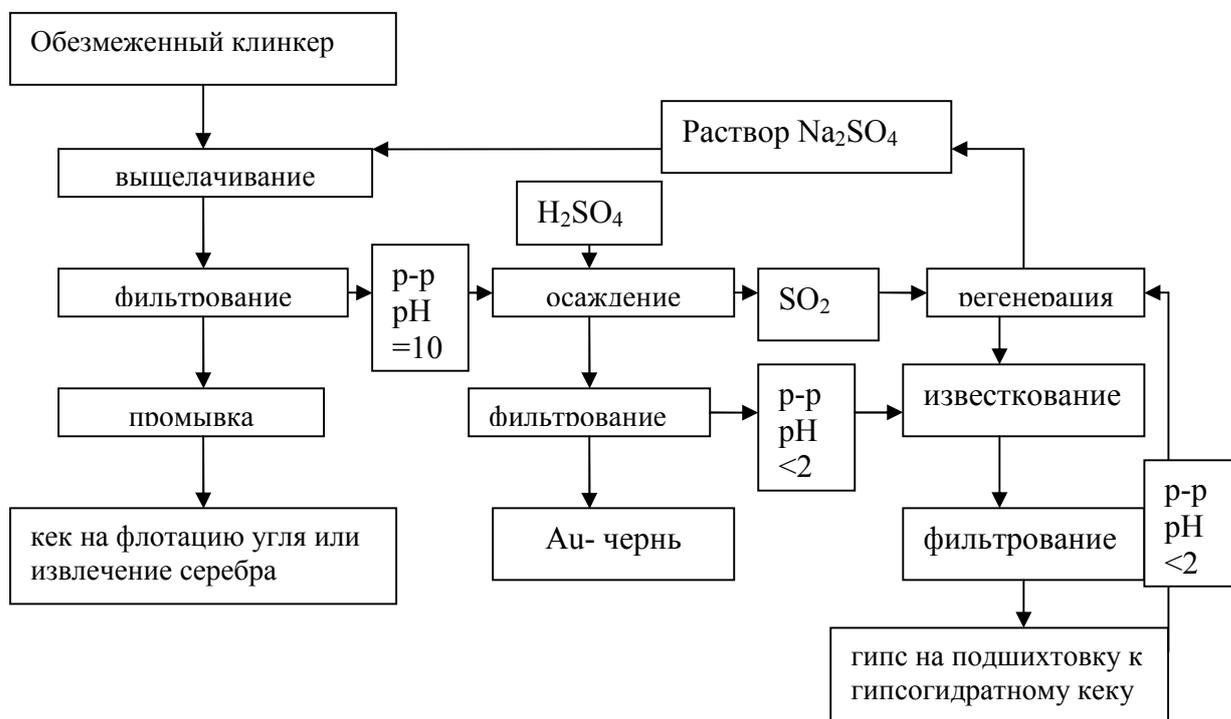


Рис. 1.2. Технологическая схема извлечения золота из обезмеженного клинкера выщелачиванием сульфитом натрия.

Производство по утилизации отвалов клинкера с попутным извлечением благородных металлов по гидрометаллургической технологии в силу ее универсальности может быть использовано и для извлечения золота из различных сырьевых источников региона. В первую очередь это относится к некондиционным концентратам, всевозможным промышленным продуктам, отходам и рудам, содержащим золото в труднораскрываемой форме, переработка которых в настоящее время по традиционной технологии нерентабельна.

Из приведённого обзора способов переработки медного клинкера, для извлечения золота и серебра необходимо применение комбинированных схем, включающих подготовительные операции (измельчение, грохочение),

обогащительные операции (флотация и гравитационное обогащение) и гидрометаллургические операции.

В основе гидрометаллургических процессов лежит наиболее распространенный на сегодняшний день метод цианидного выщелачивания золота. Однако, применение цианидного выщелачивания для извлечения золота из вторичных техногенных образований, в частности их клинкера цинкового производства не всегда приемлемо из-за ряда причин:

- большая опасность для окружающей среды;
- низкая эффективность для извлечения золота из углеродистого и органического сырья;
- цианистые соединения чувствительны к присутствию меди, цинка, никеля, сурьмы и мышьяка.

В связи с этим для повышения эффективности гидрометаллургического способа, необходимо провести исследования по изучению безцианидных методов выщелачивания золота из вторичных техногенных образований.

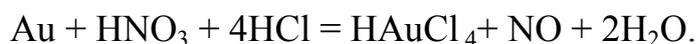
### **1.3. Безцианидные методы выщелачивания золота из вторичных техногенных образований**

Кроме классических методов растворения золота - хлоринации и цианирования в последние десятилетия разработаны и другие процессы растворения: в кислотах, щелочах, тиосульфатное, тиокарбамидное, водноорганическими соединениями, йодное, бромное, бактериальное и др.

#### **1.3.1. Выщелачивание золота в «царской водке»**

Кислотные методы растворения золота в основном используются в аффинажном производстве, при переработке вторичного сырья, очистке золотосодержащих осадков, полученных при цементации золота из цианистых растворов. В чистых неорганических и органических кислотах

золото не растворяется; в смесях соляной и азотной кислот при соотношении 3:1 («царская водка») энергично растворяется по реакции

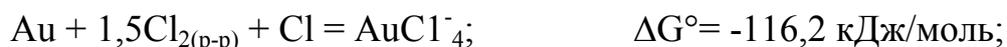


Окислителем в этой системе является газообразный  $\text{Cl}_2$  со стандартным потенциалом  $E_0 = 1,36 \text{ В}$ , т.е. его потенциал меньше, чем потенциал золота. На образование комплексного соединения хлористого золота необходимо затратить 317 кДж/моль.

«Царская водка» используется в аффинажной практике и для растворения сплавов, содержащих мало серебра. При этом золото переходит при нагревании в смеси кислот в раствор, а серебро остается в виде хлорида в осадке. Золотосодержащий раствор выпаривают для удаления азотной кислоты, остаток растворяют в воде и золото из раствора осаждают восстановителями, например цинковым порошком. Метод эффективный, но дорогой и громоздкий, а золото имеет низкую пробыность, поэтому применение метода ограничено [33].

### 1.3.2. Выщелачивание золота в растворах хлора

Процесс выщелачивания золота в растворах хлора не менее эффективен, чем цианирование [34]. Добавки других хлорсодержащих ионов еще в большей степени увеличивает растворимость. В хлорно-хлоридной среде, т.е. в растворе хлора и хлорида натрия, где хлор является не только окислителем, но и комплексообразователем, растворение золота идет по реакциям:



Подкисление раствора соляной кислотой дает больший эффект по сравнению с азотной и серной кислотами вследствие повышения концентрации хлорид ионов. В последние годы предложен метод растворения золота в кислых хлоридных и хлоридно-сульфатных растворах. В качестве окислителя используют пиролюзит  $MnO_2$ , что способствует медленному образованию в объеме раствора активного хлора. Диаграмма Пурбэ для системы  $Au - Cl - Mn - H_2O$  показывает возможность растворения золота с образованием комплексных ионов  $AuCl_2^-$  и  $AuCl_4^-$  не только с такими сильными окислителями, как  $Cl_2$  или  $H_2O_2$ , но и с атомарным и молекулярным кислородом. Процесс может проходить с разной скоростью в широких диапазонах  $pH = 0,5 - 6,0$ .

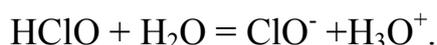
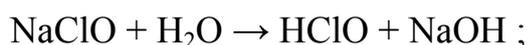
Из хлоридных растворов золото легко восстанавливается щавелевой и муравьиной кислотами, хлоридом олова, углеродом, цинком, оксидом углерода, диоксидом серы и др.

Процессы хлоринации золота из руд и концентратов широко применяли со второй половины XIX в. В XX в. методом хлоринации выщелачивали золото из полиметаллических руд. В настоящее время этот метод применяется для извлечения золота из шламистых руд и продуктов в ЮАР, Англии.

В США хлоринация используется как предварительная операция перед цианированием. До цианидного выщелачивания золота хлоринация золота была основным классическим методом. Золотосодержащая руда обрабатывалась хлорной известью  $CaOCl_2$  в присутствии раствора серной кислоты. Газообразный хлор переводил золото в раствор, а серебро оставалось в осадке в виде хлорида серебра, из которого серебро выщелачивали раствором тиосульфата натрия.

Основной системой хлоридного выщелачивания является: кислота (соляная и серная) - хлорид натрия - окислитель (гипохлорит калия или натрия, возможно перманганат калия, диоксид марганца). Во всех случаях активным началом растворения является образующийся в этой системе хлор. В присутствии гипохлорита, как растворителя, золото также активно растворяется при кучном и автоклавном выщелачивании. Добавка соляной кислоты и хлорида натрия сокращает расход окислителя. Кислотное гипохлоритное выщелачивание рассматривается как альтернативный цианированию процесс. В кислом гипохлоритном растворе хлорида натрия выделяют три области значений pH: при  $\text{pH} > 7,5$  образуется гипохлорит-ион  $\text{ClO}^-$ , при  $\text{pH} = 3 - 7,5$  - хлорноватистая кислота и при  $\text{pH} < 3$  - хлор  $\text{Cl}_2$ .

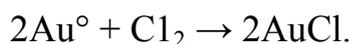
Образование хлора идет в несколько стадий:



Хлорноватистая кислота  $\text{HClO}$  в растворе соляной кислоты диссоциирует с образованием хлора:



Количество хлора зависит от pH раствора и концентрации хлорида. При растворении золота вначале образуется хлорид золота:



Скорость растворения контролируется скоростью удаления хлорида золота с поверхности частицы по реакции:



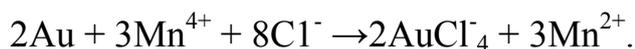
Но есть и другие варианты механизма растворения золота:



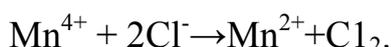


Во всех случаях конечным является образование комплексного иона  $\text{AuCl}_4$ . Гипохлоритное растворение золота является по сути электрохимическим.

При применении серноокислотно-хлоридно-пирролюзитовой системы реакция растворения золота имеет вид



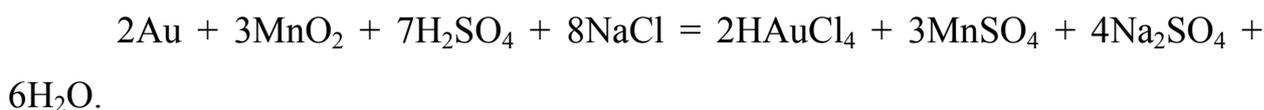
В этой системе промежуточной является реакция образования хлора:



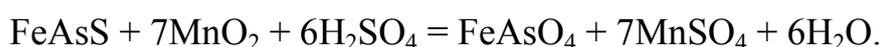
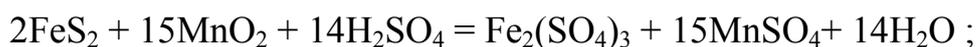
Возможна также реакция



Суммарная реакция имеет вид



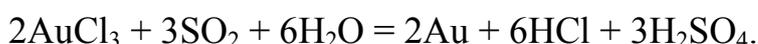
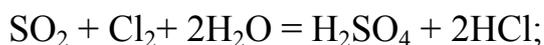
Преимуществом этого способа растворения золота является и возможность растворения сульфидов, в частности пирита и арсенопирита, и вскрытие частиц золота, законсервированного в них, что не происходит при цианировании.



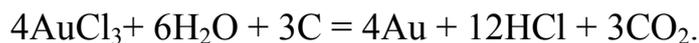
Осаждение золота из растворов хлоридного выщелачивания производится введением в раствор сульфата железа (II), который нейтрализует избыток хлора и при этом восстанавливает золото:



Осадить золото можно сернистым газом:



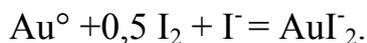
Хорошо осаждает золото древесный уголь:



### 1.3.3. Йодидное выщелачивание

Галогены являются энергичными окислителями, их химическая активность возрастает с увеличением порядкового номера элемента. Йод (йодид) при низких концентрациях, не являясь токсичным, может быть использован в качестве растворителя золота. Растворитель золота на основе йода состоит из йода  $\text{I}_2$  и йодида  $\text{I}^-$  в отношении  $\text{I}_2 : \text{I}^- = 1 : (5 \div 9)$ .

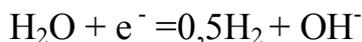
Растворение золота происходит по реакции:



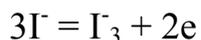
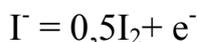
Реакции возможны при pH 3,5 - 9,5. Для предотвращения выщелачивания железа из сульфидных минералов pH среды необходимо повышать 6 - 7, добавляя бикарбонат калия или аммония. Процесс может быть экономичным, если раствор йодида золота в дальнейшем регенерировать электролизным выделением йода, осаждая при этом золото [34].

При электролизном выделении происходят реакции:

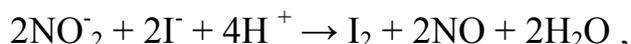
на катоде



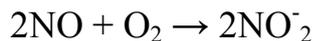
на аноде:



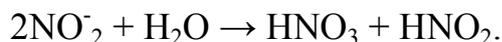
Для удешевления процесса, поскольку йод дорогостоящий реагент, рекомендовано введение в выщелачивающий раствор нитрита щелочного металла. В этом случае процесс ведут в кислой среде по реакции:



при этом снова образуется нитрит при взаимодействии с кислородом:



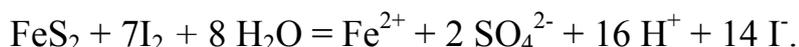
а затем



Из йодидных растворов золото можно выделять не только электроосаждением, но и применяя сочетание химического осаждения и сорбционного извлечения. К раствору, содержащему йодид золота, добавляют раствор пероксида водорода, выделяют выпавший осадок элементарного йода, а в золотосодержащий раствор вводят анионообменную смолу АВ-17-84С, обработанную раствором аминокислоты. Раствор перемешивают со смолой, затем смолу отделяют и десорбируют с нее золото.

Процесс проверен на руде Воронцовского месторождения. Из руды, содержащей 2,6 г/т золота, извлечение в раствор составило 84 % при расходе йода 2,86 кг/т. Кинетика растворения золота сопоставима с цианидным выщелачиванием. На богатых рудах Хабаровского месторождения извлечение золота > 90 %. В присутствии углистых веществ растворение золота в йодидной системе значительно ухудшается вследствие адсорбции образующегося комплекса  $\text{AuI}_2$  и восстановления свободного йода до йодида.

В случае присутствия в минеральном сырье сульфидных минералов взаимодействие йода с ними идет по реакции:

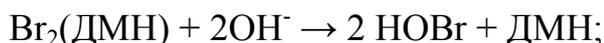


#### **1.3.4. Бромидное выщелачивание**

Первоначально растворение золота при бромидом выщелачивании проводилось с применением смеси кислоты, бромида и броматов. Смесь бромидов и броматов окислялось с выделением элементарного брома.

Исследовалась также бромная технология на основе смеси растворов хлора (или гипохлорита), бромида. Растворенное золото осаждалось металлическим цинком или сульфатом железа (II). Исследовалась также технология бромцианирования при переработке теллуристых руд.

Для извлечения золота из руд и скрапов разработан процесс с применением гидантиона в комбинации с ионом бромида. Дибромдиметилгидантин в воде диссоциирует с получением гипобромной кислоты и диметилгидантиона (ДМН):



гипобромная кислота окисляет золото до трибромида золота:



а затем образует комплекс тетрабромид золота:



### **1.3.5. Тиокарбамидное выщелачивание золота из техногенных объектов**

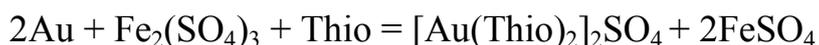
Еще одной альтернативой цианидам в процессах выщелачивания золота являются кислые растворы тиомочевины (тиокарбамида). Исследования, проведенные как у нас в Республике так и за рубежом, показали следующие преимущества тиомочевинного растворения по сравнению с цианированием:

- более высокая ( в 10 раз) скорость процесс;
- меньшая зависимость эффективности от присутствия ионов-примесей;
- меньший удельный расход и коррозионная активность реагентов.

Применение тиомочевинного выщелачивания позволяет извлекать до 98% золота в раствор при концентрации тиомочевины около 3% [34, 35].

Вместе с тем, имеются и отрицательные моменты применения данного метода: тиомочевина дороже цианида натрия на 25%, разлагается в окислительных условиях, затруднено извлечение золота из тиомочевинных растворов активированным углем.

Основой тиокарбамидной технологии служит тот факт, что тиомочевина (Thio) растворяет золото в кислых растворах в присутствии окислителя с образованием комплекса катионного типа:



Тиокарбамидная технология перспективна для переработки упорных к цианированию углеродсодержащих, глинистых, а также мышьяксодержащих руд [36]. Исследования тиокарбамидного выщелачивания проводились на пробах, отобранных из илов водоема отстойника экспериментальной лаборатории Амур КНИИ “Чалганы”, с содержанием золота 75–120 г/т, в лабораторных условиях при навесках по 100 г с агитацией пульпы. В лабораторных условиях были определены оптимальные условия тиокарбамидного выщелачивания: концентрация тиокарбамида 30 г/л, серной кислоты 10 г/л, соотношение фаз Т:Ж= 1 : 3. В качестве окислителя использовали раствор хлорного железа или пероксодисульфат аммония с концентрацией 2 г/л и 20 г/л соответственно. Выщелачивание проводилось 5 часов при комнатной температуре. Полученную пульпу обезвоживали, кек промывали сначала раствором выщелачивания, а затем водой при соотношении Т:Ж= 1 : 1. При таких условиях извлечение золота составило 93,5%. Было установлено, что увеличение концентрации тиокарбамида выше 30 г/л нецелесообразно, т.к. не приводит к повышению степени извлечения золота в раствор, тогда как при снижении концентрации тиокарбамида степень извлечения золота не превышает 50%. Уменьшение концентрации окислителя также приводит к снижению извлечения золота в раствор выщелачивания.

Из растворов выщелачивания золото извлекали цементацией на алюминиевых пластинах при температуре 90°C. При исходном содержании золота в растворе выщелачивания 22,3 мг/л извлечение золота в цементный осадок составило 72%.

В качестве альтернативы цементированию было исследовано извлечение золота из растворов выщелачивания электрохимическим осаждением на катодах из углеродного волокна. Золото осаждали на катоды из углеродных волокнистых материалов, токоподводом служил графитовый стержень. Основные исследования проведены на образцах активированного нетканого материала (АНМ) НПО “Неорганика” с удельной поверхностью 1200 м<sup>2</sup>/г, габаритная площадь катода составляла 10 см<sup>2</sup>.

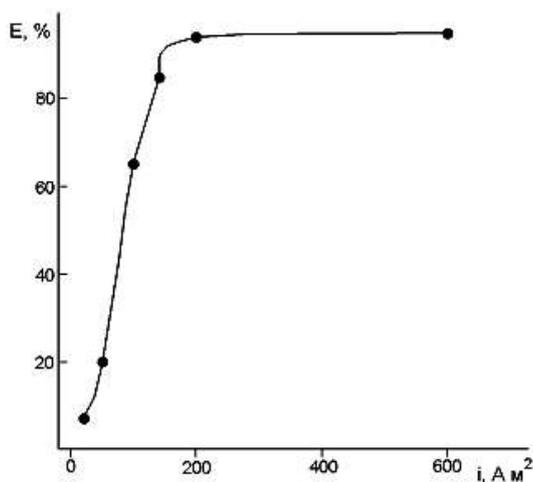


Рис. 1.3. Зависимость степени извлечения золота от плотности тока (0,5 моль/л ТК, 0,5 моль/л NH<sub>4</sub>CNS, время электролиза 2 часа)

Для уменьшения анодной плотности тока в качестве анодов также использовали углеродные волокнистые материалы. При плотности тока 300 А/м<sup>2</sup> эффективность извлечения золота на углеродный материал из раствора выщелачивания составила 95,17% (Рис. 1.3).

В Китае выщелачиванию сернокислыми растворами тиомочевины подвергали флотационный концентрат с содержанием 1 % меди и 130 г/т золота. Расход серной кислоты и тиомочевины составил 135 - 180 кг/т и 5 кг/т концентрата соответственно; извлечение золота 80 %. При предварительном обжиге расход снижается: кислоты - до 70 кг/т, тиомочевины - до 1,5 - 2,2 кг/т, а извлечение золота возрастает до 95 % .

Выщелачивание обожженных золотосодержащих концентратов на одном из рудников Франции показало, что извлечение золота в раствор при использовании тиомочевинного процесса составило 90 - 94 %, а при цианировании- 80 - 92 %.

В лабораторных условиях изучены технологии тиомочевинного выщелачивания окисленных, сульфидных и смешанных руд Австралии. Показано, что извлечение золота в раствор зависит от кислотности раствора, величины окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) и концентрации тиомочевины. Извлечение золота растет при увеличении кислотности и минимальный расход тиомочевины соответствует рН 2,5. С увеличением ОВП до 200 мВ и исходной концентрации тиомочевины с 1,2 до 4,8 % скорость растворения резко возрастает, но расход тиомочевины увеличивается с 4 - 5 до 37 - 45 кг/т.

Флотационный пиритный концентрат (Греция) с содержанием, %: 42 серы, 40 железа, 1 цинка, 0,64 свинца, 0,07 меди, 16 г/т золота и 24 г/т серебра обжигали в печи кипящего слоя, огарок измельчали до - 0,06 мм и обрабатывали сернокислым раствором. В раствор переходило, %: 99 мышьяка, 93 цинка, 90 меди, 5 железа. Кек выщелачивали тиомочевинной в сернокислой среде; плотность пульпы 20 % твердого, окислитель - воздух, время контакта 1,5 ч, начальная концентрация тиомочевины 40 г/дм<sup>3</sup>, расход ее 6,6 кг/т огарка. Раствор направляли на осаждение углем в три колонны. Извлечение золота и серебра составило 94,5 и 94,2 % соответственно.

Иногда тиомочевинное выщелачивание ведут в присутствии диоксида серы, что затрудняет образование элементарной серы, пассивирующей поверхность растворения.

### **1.3.6. Аммиачно-тиосульфатное выщелачивание золота из вторичных техногенных образований**

Тиосульфаты щелочных металлов биоразлагаемы и практически безопасны [34], что позволяет применять их в геотехнологиях подземного и кучного выщелачивания, они дешевле цианидов, более эффективны в случае упорных углеродистых и медьсодержащих руд. Вместе с тем, оптимизация условий тиосульфатного выщелачивания по сравнению с цианидным выщелачиванием является значительно более сложной задачей вследствие большого количества параллельных реакций окисления и диспропорционирования, протекающих с участием тиосульфатов, значительным влиянием pH и окислительно-восстановительного потенциала (Eh) системы на состав образующихся комплексов.

Результаты выщелачивания золота из источников различного состава показали, что аммиачно-тиосульфатным методом можно извлекать золото с эффективностью до 97% из силикатных и алюмосиликатных матриц, тогда как степень извлечения резко снижается для объектов, содержащих оксиды железа и титана.

Значительное содержание магнетита и титаномагнетита в матрице золотосодержащего сырья является фактором, существенно ограничивающим применение аммиачно-тиосульфатных растворов для выщелачивания золота.

Для концентрирования золота из растворов выщелачивания (pH 9–10,5) были использованы анионообменные материалы на основе хитозана (нативный хитозан, пиридилэтилхитозан, кватернизованный

пиридилэтилхитозан) и анионообменная смола АВ-17. Без регулировки pH при Т:Ж 1 : 100 наиболее высокие степени извлечения (до 95%) были достигнуты при использовании анионообменной смолы АВ-17.

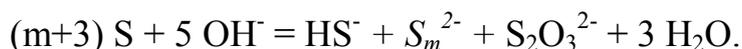
Учитывая высокую эффективность выщелачивания золота аммиачно-тиосульфатным методом из силикатных и алюмосиликатных матриц, а также возможность концентрирования золота в форме тиосульфатных комплексов на коммерчески доступных анионообменных смолах, можно говорить о перспективности применения данного метода для выщелачивания золота из ряда природных и техногенных сырьевых источников [37, 38].

### 1.3.7. Выщелачивание в серощелочных растворах

Серощелочные растворы получают растворением серы, сульфида серы в водных растворах или суспензиях гидроксидов. Метод применяется для очистки технологических растворов и сточных вод от примесей в них металлов.

При взаимодействии избытка серы с водными растворами КОН, NaOH, или суспензиями Ca(OH)<sub>2</sub>, Ba(OH)<sub>2</sub> образуют ионы тиосульфатной и полисульфидной серы со степенью полисульфидности 4 - 5.

Ненасыщенные растворы серы в гидроксидах щелочных металлов в своем составе имеют еще свободную моносульфидную серу в виде иона HS<sup>-</sup>



Соотношение этих форм серы зависит от мольного отношения исходных реагентов. С его ростом концентрация тиосульфатной и полисульфидной серы увеличивается, гидросульфидной - при насыщении раствора снижается до нуля. Тогда реакция диспропорционирования имеет вид



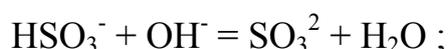
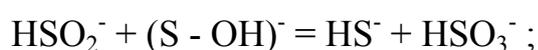
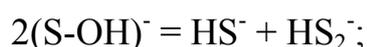
В растворах водных суспензий кальция, магния, бария свободная моносulfидная сера отсутствует, а содержание тиосульфитной и полисульфидных форм постоянно. В щелочных средах преобладает sulfидная сера, а степень полисульфидности  $m$  зависит от концентрации гидроксида; ее минимальная величина 1,1, максимальная составляет 5,0 - у натрия, 4 - калия, лития и 2 - аммония. Начальная стадия увеличения концентрации сернистых соединений в растворе идет медленно, а затем интенсивность возрастает. При растворении основной массы серы степень перехода ее в раствор снова снижается. Влияние температуры в этом процессе весьма значительно. При 40 °C это время составляет ~ 4 ч, а при 95 °C растворение серы заканчивается за 15...20 мин. Скорость растворения на обеих стадиях процесса (медленной и интенсивной) пропорциональна концентрации гидроксидов к исходному количеству твердой серы. Добавление в водную суспензию гидроксида реагента, освобождающего ионы гидроксила и переводящего их в раствор (например, sulfата натрия) увеличивает скорость взаимодействия на обеих стадиях процесса.

Г.Г. Минеев и А.Ф. Панченко [34] предложили следующий механизм растворения серы в щелочах:

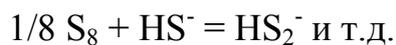
- адсорбция ионов гидроксила на поверхности колец серы  $S_2$ ;
- разрушение колец серы под действием иона  $OH^-$  с образованием активированных комплексов  $(S - OH)^-$ :



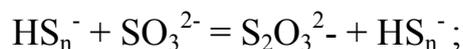
- разрушение активированных комплексов с образованием гидросульфидов и сульфит-ионов:



- взаимодействие серы с гидросульфид-ионами и образование полисульфидов



- взаимодействие полисульфид-ионов с сульфит-ионами:



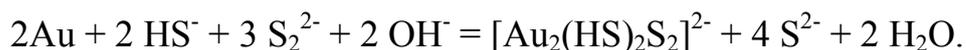
и с гидроксидом:



Изучены параметры серощелочных растворов серы: плотность, вязкость, электропроводность. Вязкость раствора определяется концентрацией гидроксида. Плотность раствора растет линейно с повышением в нем концентрации серы и гидроксида. Серощелочные растворы являются сильными электролитами, которая зависит от концентрации гидроксида. Повышение концентрации серы снижает электропроводность раствора. В кислой среде серощелочные растворы разлагаются с выделением сероводорода и сернистого газа. При pH ~ 6 - 7 образовавшиеся сернистые соединения разрушаются.

Окислительная способность растворов серы в гидроксиде натрия изучена по отношению к золоту, серебру, тяжелым цветным металлам, железу. Переход металлов в раствор происходит уже при комнатной температуре, с ростом ее скорость растворения усиливается. Процесс растворения металлов определяется мольным соотношением серы к гидроксиду; с увеличением ее степень растворения увеличивается в ряду металлов: Au < Ni < Cu < Co < Ag < Pb < Zn, что предполагает возможность селективного выщелачивания металлов. Главную роль в процессе растворения металлов играют гидросульфидионы и полисульфидные ионы. При растворении золота основным является дисульфид-ион ( $S_2^{2-}$ ), никеля - трисульфид-ион ( $S_3^{2-}$ ), меди и серебра - тетрасульфид-ион ( $S_4^{2-}$ ).

Растворение золота в серощелочных растворах описывается реакцией:



#### **1.4. Переработка золотосодержащих вторичных техногенных образований методом вскрытия гидродифторидом аммония**

Переработке методом вскрытия гидродифторидом аммония подвергались отходы обогатительной установки действующего золотодобывающего предприятия, разрабатывающего россыпное месторождение в районе реки Правая Рудневка на Криченском рудно-россыпном узле в Приморском крае (Россия). По данным нейтронно-активационного анализа содержание золота в исследуемом образце составляло 40 г/т.

Вещественный состав исследуемого сырья по данным рентгенофазового анализа был представлен магнетитом  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , гематитом  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ильменитом  $\text{FeTiO}_3$  и кварцем, характеризовался высоким содержанием минералов магнитной фракции и по химическому составу соответствовал высокотитанистой разновидности магнетита с невысоким содержанием ванадия, хрома и европия, %: ~80  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 6-8  $\text{TiO}_2$ ; 0,455 V; 0,253 Cr и 0,394 Eu. Таким образом, минеральный состав исследуемых отходов указывал на возможность разделения продукта на магнитную и немагнитную фракции.

При проведении магнитной сепарации исследуемых золотосодержащих отходов в слабом магнитном поле с напряженностью 600-800 Э установлено, что выход магнитной фракции составляет до 80 %. Анализ на содержание золота нейтронно-активационным методом показал, что при проведении такой обработки 95 % золота концентрируется в немагнитной фракции, содержание золота в которой составило 190 г/т.

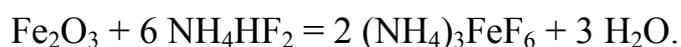
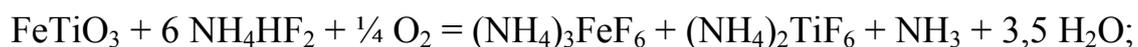
С целью отделения породных минералов было проведено фторирование немагнитной фракции гидродифторидом аммония. Гидродифторидные (бифторидные) технологии позволяют по сходным схемам в похожих аппаратах извлекать из рудных концентратов все ценные компоненты в виде конечных оксидов или промежуточных простых и комплексных фторидов.

Физико-химической основой процесса фторирования гидродифторидом аммония является то, что все переходные и многие непереходные элементы при взаимодействии с  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  образуют фторо- или оксофторометаллаты аммония. Таким образом, минералы, присутствующие в золотосодержащих техногенных отходах, при взаимодействии с  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  образуют очень удобные для переработки фтораммониевые комплексные соли, которые в силу своих физико-химических свойств обеспечивают растворимость продуктов и возможность разделения смесей путем возгонки. Большим достоинством этих комплексных солей является селективная склонность к сублимации или к термической диссоциации до нелетучих фторидов, что гарантирует глубокое разделение компонентов, а ступенчатое отщепление паров  $\text{NH}_4\text{F}$ , позволяет собирать десублимат последнего и использовать его по замкнутому циклу. Золото и другие благородные металлы с гидродифторидом аммония не взаимодействуют и в отличие от фтораммониевых солей не переходят в раствор, а собираются вместе с устойчивыми к фторированию минералами в виде нерастворимого или нелетучего остатка.

Вскрытие минерального сырья гидродифторидом аммония протекает при температуре не выше  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , а некоторые реакции даже при комнатной температуре, побочные продукты фторирования (пары воды и аммиака) не содержат фтора, что обеспечивает экологическую безопасность производства и позволяет использовать их в конденсированном состоянии в процессах

аммиачного гидролиза. Выделение  $\text{NH}_4\text{F}$  при гидролизе фтораммониевых солей или  $\text{NH}_3$  и  $\text{HF}$  при термическом разложении этих веществ создают благоприятные условия для регенерации  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  и создания замкнутых и экологически безопасных технологических схем. Немаловажное значение имеет также относительно невысокая стоимость гидрофторида аммония и тот факт, что он является побочным продуктом многих фторидных производств.

Поскольку немагнитная фракция исследуемых золотосодержащих отходов по данным рентгенофазового анализа была представлена ильменитом и кварцем с примесью гематита, то процесс фторирования гидрофторидом аммония основных компонентов немагнитной фракции можно представить уравнениями:



Таким образом, фторирование немагнитной фракции гидрофторидом аммония дает возможность перевести ильменит, кварц и гематит в растворимые фторометаллаты аммония и удалить их отмыванием. Анализ на содержание золота показал, что при проведении такой обработки все золото концентрируется в нерастворимом осадке, масса которого составляет ~2 % от исходной пробы.

По данным рентгенофазового анализа нерастворимый осадок представлен оксифторидами титана и ванадия и металлическим золотом. Содержание золота в нерастворимом осадке составило 8,8 кг/т и, таким образом, повысилось по сравнению с исходным техногенным продуктом

примерно в 220 раз. При такой концентрации золота становятся рентабельными пирометаллургические схемы извлечения золота.

Полученный после отделения нерастворимого осадка фильтрат представлял собой раствор фтораммониевых солей титана, кремния и железа. Разделение фтораммониевых солей титана, кремния и железа возможно при ступенчатом нагревании выпаренного фильтрата до 600 °С [13]. Фтораммониевые соли кремния и титана являются летучими соединениями и при нагревании переходят в газовую фазу при 300-350 и 500-600 °С, а при охлаждении сублимируют при температуре 200 и 300 °С соответственно.

Как известно, гексафторотитанат аммония используется для производства пигментной двуокиси титана, а гексафторосиликат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  широко используется в производстве аморфного диоксида кремния высокой чистоты. Необходимо отметить, что при получении из фтораммониевых солей кремния и титана оксидов удаётся регенерировать до 90 % бифторида аммония [39].

Таким образом, дополнение технологии обогащения техногенных золотосодержащих отходов химическим методом вскрытия гидродифторидом аммония позволяет осуществлять комплексную переработку золотосодержащего сырья с концентрированием золота более 200 раз, фторированием присутствующих породных компонентов и отделением их в виде широко используемых в производстве продуктов, регенерацией реагента и созданием замкнутой и экологически безопасной технологической схемы.

### **1.5. Выводы по главе 1**

В результате проведённого анализа современного состояния переработки золотосодержащих вторичных техногенных образований можно сделать следующие выводы:

- выявлено, что техногенные образования подразделяются на следующие категории: техногенные минеральные образования (объекты); техногенные месторождения; природно-техногенные объекты;

- установлено, что отходы и потери горно-металлургического цикла классифицируются по следующим признакам:

а) по производственным отраслям (угольная, черная и цветная металлургия, химическая промышленность, стройиндустрия, производство ядерных материалов);

б) по фазовому составу: твердые, жидкие, газообразные;

в) по производственным циклам: при добыче (вскрышные и другие безрудные породы), при обогащении (хвосты, шламы, сливы), при гидрометаллургии (растворы, кеки), при пирометаллургии (шлаки, возгоны, клинкер);

- специфика оценки техногенных золотосодержащих объектов в отличии от природных рудных и россыпных месторождений определяется тем, что:

- техногенные объекты, обладая определенным набором ценных потребительских свойств, одновременно являются мощными загрязнителями окружающей среды;

- место локализации и пространственные границы объектов в большинстве случаев известны;

- сырье, прошедшее через стадию обогащения, упорно для последующей переработки, поэтому при технико-экономическом обосновании повторного его освоения требуется проведение углубленных геолого-технологических исследований под новые, более совершенные технологии;

- выявлено, что истощение сырьевой базы золотодобывающих предприятий, так или иначе, заставляет ставить вопрос о вовлечении в

переработку различные золотосодержащие вторичные техногенные образования;

- установлено, что медный клинкер, являющийся отходом цинкового производства, является золотосодержащим техногенным образованием и для его переработки различными авторами применялись как пирометаллургические процессы, так и гидрометаллургические в сочетании с обогатительными процессами;

- выявлено, что в основе гидрометаллургических процессов переработки клинкера лежит наиболее распространенный на сегодняшний день метод цианидного выщелачивания золота, однако, применение цианидного выщелачивания для извлечения золота из вторичных техногенных образований, в частности их клинкера цинкового производства не всегда приемлемо из-за следующих причин:

- большая опасность для окружающей среды;
- низкая эффективность для извлечения золота из углеродистого и органического сырья;
- цианистые соединения чувствительны к присутствию меди, цинка, никеля, сурьмы и мышьяка.

В связи с этим, для решения поставленной цели по разработке технологии переработки медного клинкера и извлечения из него золота и серебра были поставлены следующие задачи:

- проведение анализа существующих технологий переработки различных золотосодержащих вторичных техногенных образований;
- исследование свойств медного клинкера, с целью определения подходящих методов извлечения ценных компонентов, содержащихся в клинкере;
- исследование возможности тиомочевинного выщелачивания золота и серебра присутствующего в медном клинкере.

## **Глава 2. ОБЪЕКТ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ**

### **2.1. Объекты исследований**

На основании проведенного обзора способов переработки золотосодержащих вторичных техногенных образований, выявлено большое количество золотосодержащих материалов. Особый интерес среди них представляет медный клинкер, являющийся отходом цинкового производства.

Изучение составов медного клинкера цинкового производства на содержание золота и серебра, позволяют говорить об этих вторичных техногенных образованиях как о потенциальном сырье для производства этих металлов.

Институтом геологии и геофизики АН РУз выполнен химический и минералогический анализ проб, полученных с техногенного месторождения. В исследуемом техногенном месторождении были установлены промышленные содержания следующих компонентов (в г/т): золота 3,0; серебра 500; палладия 1,2; молибдена 150; олова 172; селена 80; висмута 46; меди 1,9%, цинка 2,29%, свинца 1,28% и т.д. Для всех перечисленных компонентов установлены минеральные формы.

Установлено, что под действием атмосферных осадков и горения техногенные отходы претерпели существенные изменения. Наблюдается тенденция перехода минералов с меньшим удельным весом в другие с большим удельным весом, что влечет за собой уменьшение объема техногенного объекта. Первоначальный состав этих отходов представлен, в основном, силикатами, алюмосиликатами, оксидами, сульфидами, сульфосолями, карбонатами и самородными металлами: железо, медь, свинец, цинк, серебро, золото, титан и др. Основная часть из сопутствующих минералов состоит из силикатной части (стекла, фаялита и др.), в которой заключена эвтектика медных, цинковых, свинцовых и др. минералов. Иногда

в подчиненном количестве присутствуют вросстки агрегатов коксика (угля) с металлическим железом. В лежалых отходах эти типы соединений преобразовались в гидроксиды, карбонаты, сульфаты, фосфаты, арсенаты, хлориды, бромиды, иодиты железа, кремния, натрия, кальция, меди, мышьяка, свинца, цинка, сурьмы, серебра; часть мелкого золота высвободилась из структуры сульфидов и других минералов и укрупнилась.

Особо следует отметить высокие содержания золота, серебра и платиноидов. Содержание золота по данным пробирного анализа колеблется от 2,5 до 4 г/т, серебра от 381 до 1030 г/т. Содержание палладия 0,58- 3,02 г/т, платины от 0,11 до 1,23 г/т.

Кроме перечисленных в техногенной руде присутствуют и другие ценные компоненты: железо от 22,4 до 37%, сера от 6,36 до 20,2%, кобальт от 59 до 155 г/т, медь от 0,62 до 4,1%, цинк от 0,83 до 3,56%, свинец от 2,2 до 2,18%, висмут от 3,7 до 120 г/т, вольфрам от 57 до 118 г/т, олово от 96 до 285 г/т, галлий от 59 до 138 г/т, германий от 22 до 54 г/т, молибден от 37 до 401 г/т. Из вредных примесей присутствуют сурьма от 0,38% и ртуть от 63 до 188 г/т.

Исходя из этого, в качестве объекта исследования нами выбран медный клинкер цинкового завода (ЦЗ) Алмалыкского горно-металлургического комбината (АГМК).

Для исследований были отобраны пробы лежалого медного клинкера, химический состав которых, приведён в табл.2.1.

Согласно фазовому анализу основными формами цинка в клинкере являются: сульфид (45%), силикат (17%), феррит (20%) и окись (18%), свинец в клинкере содержится в следующих формах: металл (40%), сульфид (29%), алюминат (25%), окись и силикат (6%), медь в основном представлена сульфидом (борнит). Степень металлизации меди составляет 22-32%. Железо в клинкере присутствует в форме сульфидов, но основная форма

представлена металлическим железом. Степень металлизации железа равна 80-90%. Часть железа в виде окислов связана в ферриты и силикаты. Гранулометрический и минеральный состав клинкера приведен в табл. 2.2. и 2.3. соответственно.

Таблица 2.1.

Химический состав клинкера

| Наименование элемента, соединения<br>Химический и пробирный анализ | Содержание,<br>% |
|--|------------------|
| SiO <sub>2</sub>   | 16,42            |
| CaO  | 6,06             |
| MgO  | 2,72             |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                     | 4,08             |
| H <sub>2</sub> O   | 0,6              |
| Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                     | 0,47             |
| TiO <sub>2</sub>   | 0,21             |
| Fe <sub>общ</sub>  | 19,53            |
| Cu   | 2,2              |
| Pb   | 0,51             |
| Zn   | 2,1              |
| As   | 0,155            |
| Cd   | Менее 0,01       |
| S <sub>общ</sub>   | 8,39             |
| C  | 29,55            |
| Ba   | 2,3              |
| Au   | 3,2 г/т          |
| Ag   | 260,27 г/т       |

Таблица 2.2.

Гранулометрический состав исходного клинкера АЦЗ

| Класс, мм | Масса, гр. | Выход, % |
|-----------|------------|----------|
| +20       | 1125,0     | 22,5     |
| -20+10    | 1080,0     | 21,6     |
| -10+6     | 1260,0     | 25,2     |
| -6+3      | 565,0      | 11,3     |

|        |        |      |
|--------|--------|------|
| -3+2   | 125,0  | 2,5  |
| -2+1   | 675,0  | 13,5 |
| -1+0,5 | 95,0   | 1,9  |
| -0,5   | 75,0   | 1,5  |
| Всего  | 5000,0 | 100  |

Таблица 2.3.

#### Минеральный состав клинкера цинкового производства

| Наименование минерала | Количество, % |
|-----------------------|---------------|
| Стекло-фаялит         | 35,5          |
| Борнит-халькозин      | 3,0           |
| Халькопирит           | 0,5           |
| Пирротин              | 12,0          |
| Магнетит              | 5,0           |
| Медь металлическая    | 0,01          |
| Уголь (коксик)        | 29,55         |
| Железо металлическое  | 3,0           |
| Лимонит               | 7,0           |
| Ферриты меди          | 0,10          |
| Ферриты цинка         | 5,0           |

Исходя на данных химического и минералогического составов медного клинкера, лабораторные исследования по извлечению золота из клинкера проводились в следующей последовательности:

- предварительное измельчение клинкера и гравитационное обогащение измельчённого продукта для извлечения угля, стекла, фаялита (лёгкая фракция);
- угольная флотация, для выделения из тяжёлой фракции коксика;
- сернокислотное выщелачивание хвостов угольной флотации;

- тиомочевинное выщелачивание кеков сернокислотного выщелачивания.

Можно предположить, что предварительное выделение из клинкера лёгкой фракции (стекло, фаялит, коксик) позволит повысить содержание золота в тяжёлой фракции, содержащей минералы Fe, Cu, Au, Ag.

Для отделения лёгкой фракции от тяжёлой, возможно применение гравитационных методов обогащения, в частности обогащение на концентрационном столе.

Для извлечения коксика (угля) из тяжёлой фракции возможно применение угольной флотации.

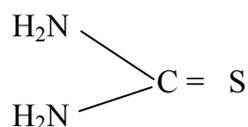
Для выщелачивания золота и серебра из клинкера в качестве основного растворителя были выбраны кислые растворы тиомочевины (тиокарбамида). Выбор тиомочевины был обоснован тем, что тиомочевинные растворы имеют следующие преимущества перед цианистыми растворами:

- более высокая ( в 10 раз) скорость процесс;
- меньшая зависимость эффективности от присутствия ионов-примесей;
- меньший удельный расход и коррозионная активность реагентов.

Ещё одной из важных причин выбора тиомочевины в качестве растворителя золота, присутствующего в клинкере, является то, что в металлургии золота тиокарбамидная технология по сравнению цианидной позволяет выщелачивать золото из упорных углеродсодержащих руд.

Далее приводим основные характеристики тиомочевины. Тиомочевина (молекулярный вес 76) – кристаллическое вещество белого цвета, горькое на вкус, плавится при 180-182°C, легко растворяется в воде и трудно в спирте. Растворимость тиомочевины (г на 100 г растворителя при 25°C): в воде 14,2; в метаноле 11,9 и в этиловом спирте около 4 [35].

Тиомочевина (тиокарбамид), структурная формула которой



(условное обозначение ThiO), образует устойчивые комплексы с металлами, имеющими труднорастворимые сульфиды в кислых растворах.

## **2.2. Методика исследований**

### **2.2.1. Методика проведения гравитационного обогащения**

Для максимального разделения зёрен при использовании гравитационных методов обогащения, одним из необходимых условий является, разделение частиц, для достижения этого условия, было проведено измельчение медного клинкера с определением гранулометрического состава измельчённого продукта. Так же измельчение необходимо для подготовки клинкера к последующему после гравитационного обогащения флотации кокса, содержащегося в клинкере.

Измельчение медного клинкера массой 5 кг перед гравитационным обогащением проводили на лабораторной шаровой мельнице. Отношение Ж:Т при измельчении составляло 2:1. Продолжительность измельчения составляла 120 мин. После измельчения пульпа сливалась с мельницы и подвергалась мокрой классификации на ситах размером отверстий 2,0; 0,5; 0,25; 0,1 мм. После разделения на классы, навески с каждого сита высушивались и подвергались взвешиванию.

Результаты гранулометрического состава измельчённого клинкера приведены в табл. 2.4.

**Гранулометрический состав измельчённого клинкера**

| Класс, мм | Масса, гр. | Выход, % |
|-----------|------------|----------|
| +2        | 25,0       | 0,50     |
| -2+0,5    | 27,0       | 0,54     |
| -0,5+0,25 | 116,0      | 2,32     |
| -0,25+0,1 | 960,0      | 19,20    |
| -0,1      | 3872,0     | 77,44    |
| Всего     | 5000,0     | 100      |

В качестве основного метода гравитационного обогащения клинкера, нами был выбран метод разделения частиц на концентрационном столе. Экспериментальные исследования по извлечению металлического железа и оксидов железа из клинкера проводили на лабораторном одноярусном концентрационном столе ЛКС – 1Я (рис.2.1). Стол предназначен для обогащения материала крупностью – 3 мм, производительность стола 15-20 кг/ч; величина хода деки регулируется в пределах 8 – 16 мм; число ходов в минуту 275-325; наклон деки от 0 до 10<sup>0</sup>; расход воды 0,5 м<sup>3</sup>/ч.

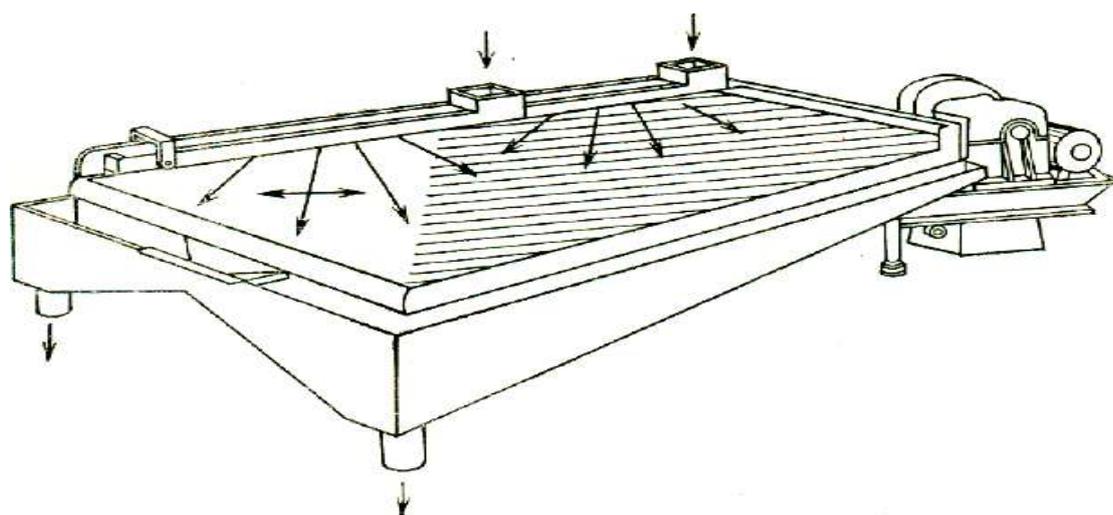


Рис. 2.1. Концентрационный стол

После установления технических показателей стола начинали выполнения экспериментального исследования.

Сначала подавалась вода в количестве, достаточном для покрытия тонким слоем всей поверхности стола. Измельчённый клинкер подавался в загрузочную коробку стола в виде пульпы, полученной после измельчения с отношением Ж:Т = 2:1.

Наблюдая за образованием веера на столе, регулировали наклон и количество воды в средней и концевой части стола. Наклон регулировали так, чтобы граница крупнозернистой фракции хвостов попадала в первый хвостовой приемник.

Пропустив весь материал, несколько уменьшали наклон стола и щеткой смывали осевший на деке материал, не останавливая стол. Смыв весь материал, стол останавливали, каждую из полученных фракций обезвоживали, сушили и анализировали после взвешивания на содержание металлического железа и оксидов железа.

Схематическое изображение гравитационного обогащения клинкера показано на рис. 2.2.

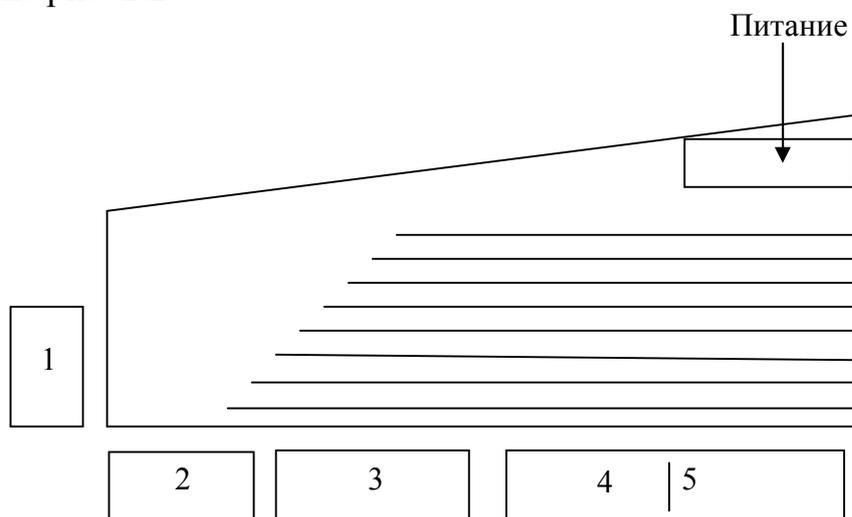


Рис. 2.2. Схема расположения чашек при гравитационном обогащении измельчённого медного клинкера 1 – чашка для гравитационного концентрата; 2,3 - чашки для промпродуктов; 4,5 - чашки для хвостов и шламов

### **2.2.2 Методика проведения флотации**

Флотационные испытания проводят в лабораторных флотационных машинах. Удобной для этой цели является машина с механическим съемом пены и приспособлением для регулирования подачи воздуха. Схематическое изображение лабораторной флотационной машины приведено на рис. 2.3.

Перед загрузкой машину промывают водой, включают электродвигатель, закрывают трубку, проводящую воздух, взмучивают в приемнике пульпу, которую затем выливают в отделение машины, где производится перемешивание. Если на дне приемника остался слой осевшего материала, то добавляют небольшое количество воды; осевший осадок приводят во взвешенное состояние струей воды.

В машину добавляют такое количество воды, чтобы обеспечить свободную циркуляцию пульпы из камеры для перемешивания в пирамидальную камеру. Воду в избыточном количестве добавлять не следует, так как, когда будет открыт доступ воздуху, объем пульпы в машине увеличится и будут созданы условия для перелива пульпы из машины.

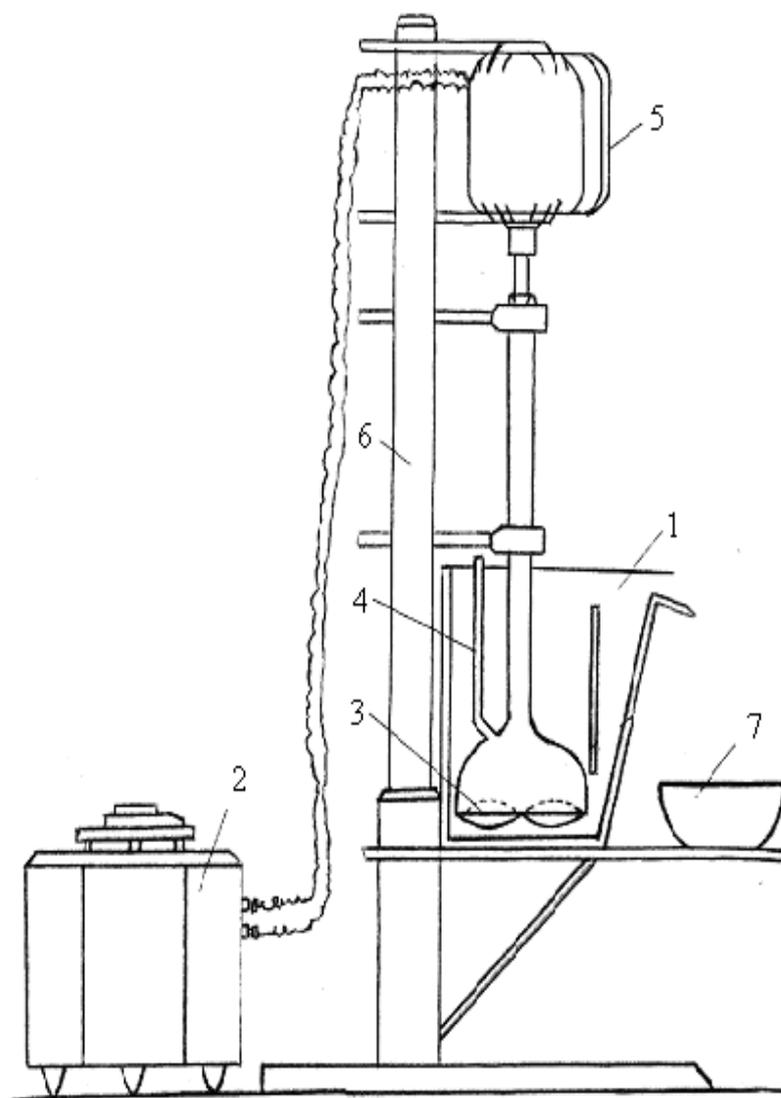


Рис. 2.3. Схема установки для флотации

1 – флотокамера; 2 – стартер; 3 – импеллер; 4 – труба для подсоса воздуха; 5 – мотор; 6- штатив; 7 – фарфоровые чашки для «пенки».

Затем добавляют в определенном порядке реагенты, перемешивают некоторое время и впускают воздух. Если уровень пульпы оказался низким, в машину добавляют воду в таком количестве, чтобы гребок, снимающий пену, касался уровня пульпы. В процессе снятия пены с ней увлекается значительное количество воды, и уровень пульпы падает. Для поддержания постоянного уровня добавляется вода, имеющая примерно ту

же щелочность, что и пульпа в начале флотации. При проведении опыта нужно несколько раз смывать налипшую на стенки и на другие части камеры пену.

Окончание флотации определяется по изменению цвета пены и результатам осмотра на часовом стекле проб пены. В начале флотации пена имеет цвет флотируемых частиц. По окончании флотации данного материала пена становится пустой, белой или принимает окраску следующему по флотируемости.

Если в пробе пены, взятой на часовое стекло после отмучивания тонких шламов, видны частицы флотируемого минерала, значит флотация еще не закончилась.

При известном навыке можно в некоторых случаях по внешнему виду пены определить качественно результаты проведенных опытов, не анализируя продукты.

Основные факторы, влияющие на результаты флотации, вещественный состав руды, крупность измельчения, типы флотационных реагентов и их расход, рН среды, плотность пульпы и время перемешивания с реагентами, продолжительность флотации, температура пульпы, ионный состав воды, количество воздуха, поступающего во флотацию, схемы флотации.

### **2.2.3. Методика проведения сернокислотного выщелачивания**

Хвосты угольной флотации обрабатывались 8 - 12% серной кислотой при температуре 60- 70 °С в течение 3-4 часов. После фильтрования получали раствор, содержащий железо и цинк, а также осадок (кек).

Для выщелачивания была смонтирована специальная установка, приведённая на рисунке 2.4.

Во время эксперимента заданное отношение ж:т равное 5:1, поддерживали добавлением объема промывды, равного объему аликвотной части, взятой для проведения анализов через определенные промежутки времени.

Пробы пульпы для анализов фильтровали через бумажный фильтр с синей лентой, фильтрат анализировали на цинк, медь и другие компоненты. После завершения опыта фазы разделяли фильтрацией.

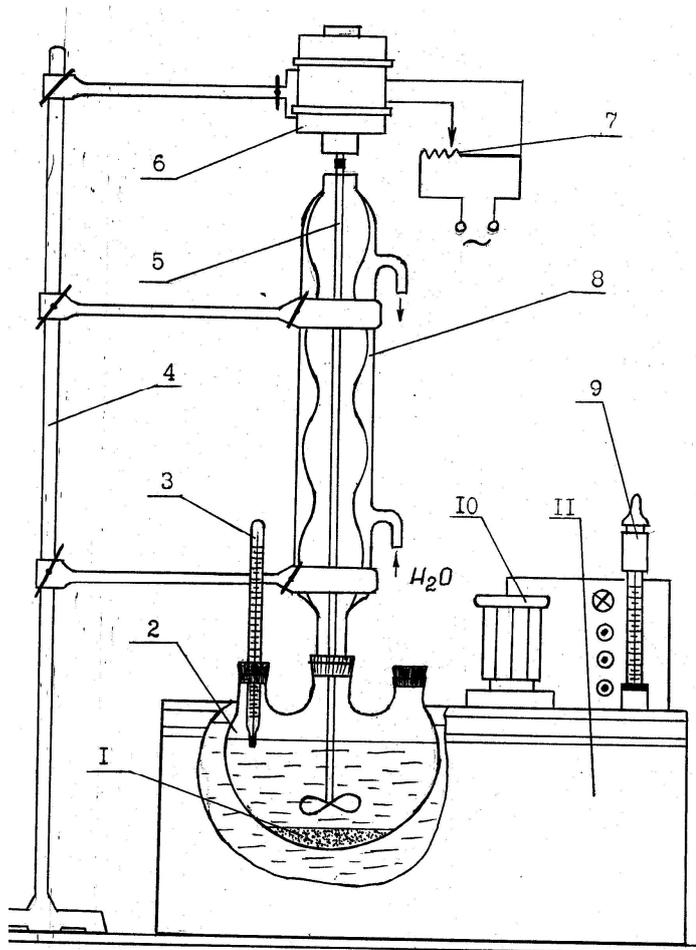


Рис. 2.4. Лабораторная установка для сернокислотного выщелачивания  
1- твердая фаза; 2 - трехгорловая колба; 3 - термометр; 4-укрепляющий штатив; 5 - мешалка; 6 - электродвигатель; 7 - ЛАТР; 8 - холодильник; 9 - контактный термометр; 10 - электродвигатель термостата; 11-термостат

После проведения сернокислотного выщелачивания пульпа отфильтровывалась и кислый кек подвергался тиомочевинному выщелачиванию.

#### 2.2.4. Методика проведения тиомочевинного выщелачивания

Эксперименты проведены по схеме рис 2.5.

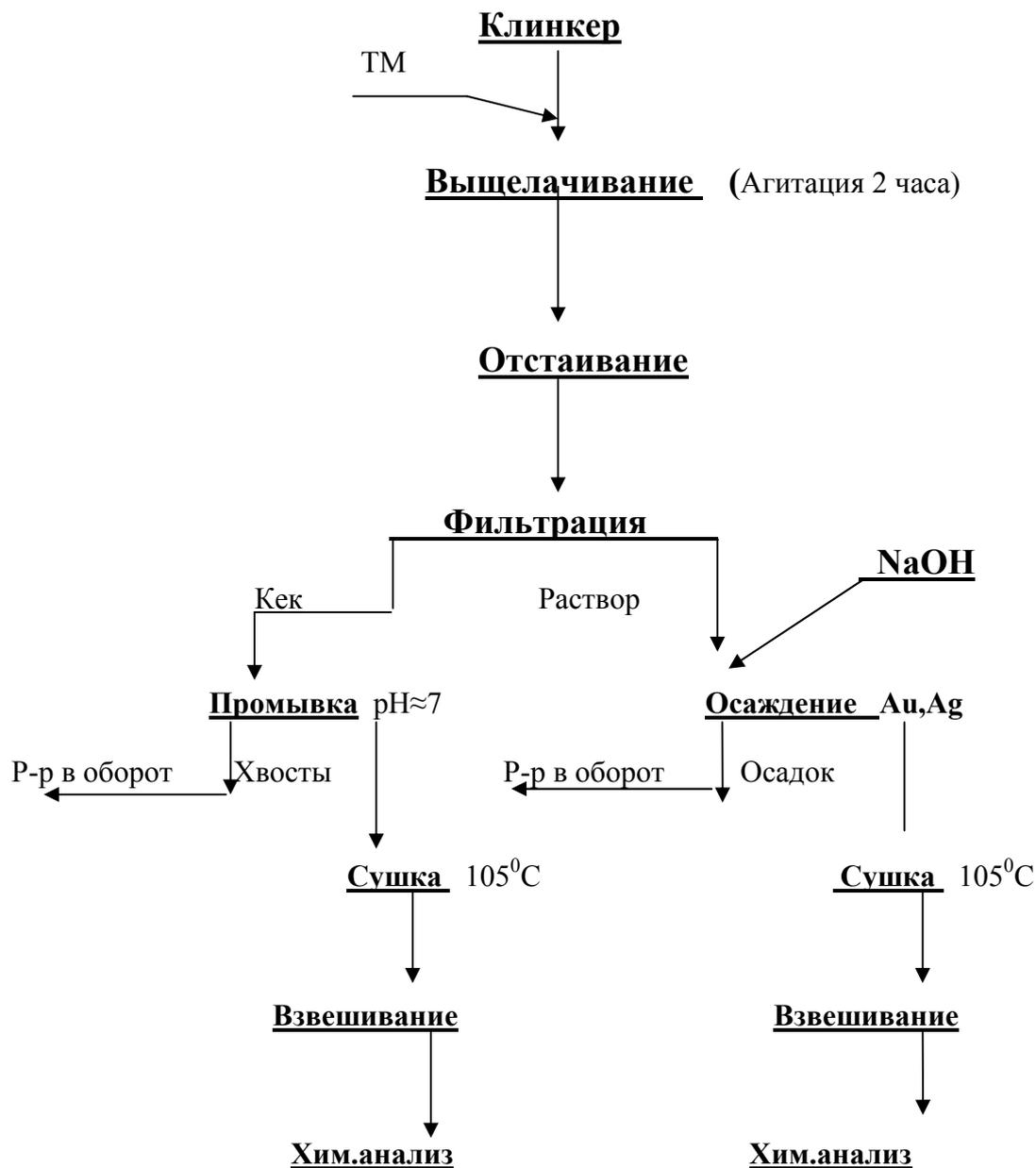


Рис. 2.5. Схема лабораторных исследований по тиомочевинному выщелачиванию клинкера после сернокислотного выщелачивания

Для исследования пробы в термоустойчивый стакан  $V = 500$  мл. поместили 25 г. отобранной пробы и раствор, содержащий 100 г/л тиомочевины при соотношении Т : Ж = 1 : 10. Выщелачивание осуществляли с помощью лабораторной магнитной мешалкой (рис 2.6.) при комнатной температуре, время агитации 2 часа.

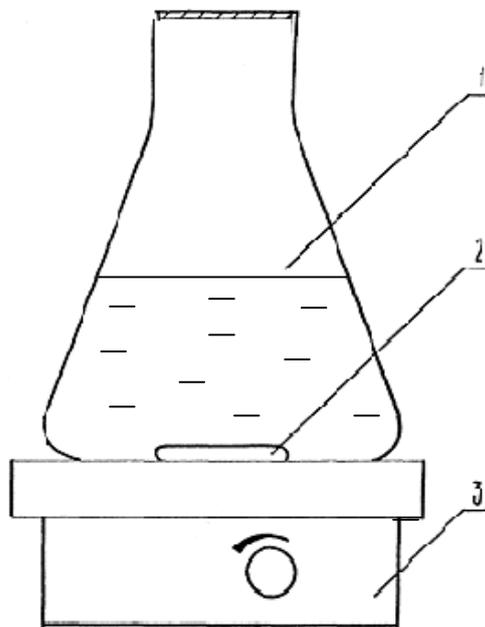


Рис. 2.6. Установка для тиомочевинного выщелачивания

1- колба, 2- магнит (перемешивающее устройство), 3- магнитная мешалка с подогревом

После выщелачивания раствор отфильтровывали, осадок промыли на фильтре до нейтральной среды  $pH \approx 7-8$ .

Промытый осадок высушили при  $105^{\circ}C$  в лабораторной сушильной печи СНОЛ 3,5 и взвесили. Раствор проанализировали на элементы Au, Ag, Fe, Cu. Расчетное содержание в хвостах золота 0,3-0,5 г/т, серебра 3-4 г/т.

Осаждение благородных металлов из раствора осуществляли щелочью (NaOH) концентрацией 500 г/л. В производственный раствор

добавляли щелочной раствор до рН 11-12, полученный осадок отфильтровывали и взвешивали. Раствор после осаждения благородных металлов также анализировали на содержание элементов Au, Ag, Fe, Cu.

## **Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЕ И ОБОСНОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ МЕДНОГО КЛИНКЕРА**

### **3.1. Исследование процессов гравитационного обогащения медного клинкера**

Обогащение на концентрационных столах происходит в тонком потоке воды, текущей по слабонаклонной плоской поверхности стола (деке). Дека совершает асимметричные возвратно-поступательные движения в горизонтальной плоскости [40]. Направление этих колебаний перпендикулярно направлению движения потока пульпы. Общий вид концентрационного стола показан на рис. 2.1.

Сотрясательный концентрационный стол имеет:

- трапецеидальные или ромбические деки из дерева или алюминиевого сплава, покрытые линолеумом или резиной. В последнее время применяют покрытие из стеклопластика или бутакрила. Вдоль деки крепятся узкие рейки
  - рифли, высота которых уменьшается в направлении к торцевой концентрационной части деки стола;
- опорное устройство (раму) с механизмом регулирования поперечного наклона деки;
- приводной механизм, сообщающий деке асимметричные возвратно-поступательные движения.

Процесс концентрации на столе происходит следующим образом - рудные зерна под воздействием потока воды перемещаются по наклонной деке стола (в поперечном направлении), в то же время зерна имеют продольное (вдоль деки) перемещение, обусловленное возвратно-поступательными движениями деки. При этом на частицу действуют: сила тяжести; сила гидродинамического давления турбулентного потока воды и

сила трения о деку (для нижнего придонного слоя) или об уплотненную минеральную постель (для верхних слоев взвеси).

Асимметричность возвратно-поступательных движений деки (более быстрый ход деки назад) приводит к проявлению значительных инерционных сил, превышающих силы трения зерен о поверхность деки стола, и к движению их вдоль деки. Движение зерен, различающихся плотностью и размерами, оказывается неодинаковым: тяжелые зерна имеют значительные инерционные составляющие вектора скорости, а крупные зерна при этом испытывают большое гидродинамическое давление смывного потока воды.

В плотных слоях потока происходит сегрегация - просеивание мелких тяжелых частиц в промежутках между крупными. В результате этого расположение различных зерен на деке стола становится веерообразным (рис. 3.1).

За время продвижения взвеси зерен по деке стола происходят разрыхление, расслаивание ее и избирательное транспортирование зерен в соответствии с их плотностью, крупностью, а также формой.

Частицы верхних слоев потока при движении по деке стола последовательно попадают в межрифельные промежутки, где происходит их повторное расслаивание. При движении зерен вдоль межрифельных каналов в сторону разгрузки тяжелых зерен (к торцевой стороне деки уменьшается высота нарифлений) поперечный поток смывной воды дополнительно вымывает легкие зерна, т.е. происходит очистка концентрата.

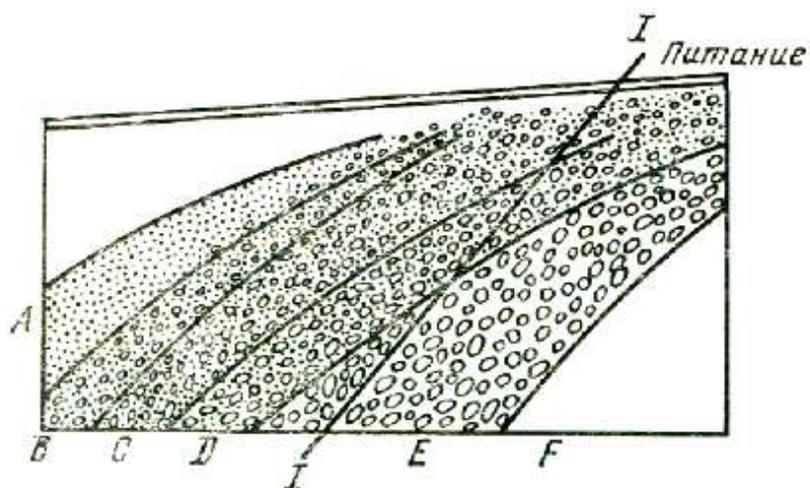


Рис. 3.1. Веерообразное расположение зерен на деке стола

А- концентрат; В- промпродукт I; С- промпродукт II; D - хвосты I; Е-отвальные хвосты; F- шламы

Таким образом, на концентрационном столе происходит последовательное многократное повторение процесса концентрации в промежутках между рифлями и в то же время дополнительная концентрация расслоившегося тяжелого материала при веерообразном движении его к разгрузке. Концентрационный стол обеспечивает одновременно и высокое извлечение тяжелых минералов (бедные хвосты), и высокую степень концентрации (богатые концентраты).

Однако удельная производительность концентрационных столов из-за малых скоростей и глубин потоков невелика. Поэтому концентрационные столы чаще применяют не в операциях первичного обогащения материалов, а при перечистках черновых концентратов или при обогащении мелких классов, не обогащаемых другими аппаратами.

Гравитационное исследование проводилось на лабораторном концентрационном столе марки ЛКС – 1Я. Предварительно клинкер был измельчен в лабораторной шаровой мельнице до класса 77,4% - 0,1 мм.

В процессе гравитации были получены 6 продуктов:

1. Гравитационный концентрат
2. Промпродукт1
3. Промпродукт2
4. Промпродукт3
5. Хвосты стола
6. Шламы.

Химический анализ продуктов гравитационного обогащения представлен в таблице 3.1.

Таблица 3.1.

Результаты экспериментов гравитационного обогащения медного клинкера

| Наименование продукта     | Выход |       | Содержа-<br>ние<br>Fe%. | Мет., г. | Извлечени<br>е |
|---------------------------|-------|-------|-------------------------|----------|----------------|
|                           | Гр.   | %     |                         |          |                |
| Гравитационный концентрат | 189,0 | 8,59  | 48,86                   | 92,35    | 21,49          |
| Промпродукт 1             | 370,0 | 16,82 | 39,49                   | 146,12   | 34,05          |
| Промпродукт 2             | 475,0 | 21,60 | 26,72                   | 126,92   | 29,50          |
| Промпродукт 3             | 510,0 | 23,17 | 6,81                    | 34,73    | 8,08           |
| Хвосты + Шлам             | 656,0 | 29,82 | 4,51                    | 29,58    | 6,88           |
| Исходная                  | 2200  | 100   | 19,53                   | 429,7    | 100            |

Полученный гравитационный концентрат с содержанием железа 48,86% является кондиционным продуктом. Промпродукты 1,2 и 3 объединяются для последующей угольной флотации, сернокислотного выщелачивания цинка и железа и тиомочевинного выщелачивания золота и серебра.

В таблице 3.2. приведен баланс цветных и благородных металлов в продуктах гравитационного обогащения медного клинкера.

Таблица 3.2

Баланс металлов в продуктах гравитационного обогащения медного клинкера

| Наименование<br>продуктов обогащения | выход,<br>% | Содержание,%  |      |      |      |            |       |
|--------------------------------------|-------------|---------------|------|------|------|------------|-------|
|                                      |             | Извлечение, % |      |      |      |            |       |
|                                      |             | Fe            | Cu   | Pb   | Zn   | Au,<br>г/т | Ag    |
| Гравитационный<br>концентрат         | 8,59        | 48,86         | 4,76 | 0,7  | 3,58 | 1,8        | 0,019 |
|                                      |             | 21,49         | 17,8 | 11,8 | 14,6 | 4,83       | 6,28  |
| Промпродукт №1                       | 16,82       | 39,49         | 2,15 | 0,79 | 2,85 | 7,59       | 0,045 |
|                                      |             | 34,05         | 15,7 | 25,9 | 22,9 | 39,98      | 29,11 |
| Промпродукт №2                       | 21,60       | 26,72         | 0,92 | 0,49 | 3,44 | 3,90       | 0,036 |
|                                      |             | 29,5<br>0     | 8,6  | 20,7 | 25,8 | 26,32      | 29,90 |
| Промпродукт №3                       | 23,17       | 6,81          | 2,0  | 0,32 | 1,24 | 2,62       | 0,022 |
|                                      |             | 8,08          | 22,3 | 16,5 | 15,2 | 21,06      | 18,64 |
| Хвосты + Шламы                       | 29,82       | 4,51          | 3,02 | 0,46 | 1,65 | 0,92       | 0,018 |
|                                      |             | 6,88          | 35,8 | 24,9 | 21,5 | 7,84       | 16,07 |

|                |        |       |       |       |       |       |       |
|----------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Исходное сырье | 100,00 | 19,53 | 2,2   | 0,51  | 2,1   | 3,2   | 0,026 |
|                |        | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |

Как видно из данных приведённых в табл. 3.2 основное количество золота концентрируется в промпродуктах гравитационного обогащения.

При гравитационном обогащении на концентрационном столе в лёгкую фракцию (шламы) извлекается 73,6 % коксика, присутствующего в клинкере.

Данные об объединённом количестве промпродуктов и среднем содержании в них золота, серебра и коксика приведены в табл. 3.3

Исходя из этого для извлечения золота, нами были отобраны только пробы промпродуктов. Для исключения отрицательного влияния коксика на показатели тиомочевинного выщелачивания золота, объединённые промпродукты, подвергались угольной флотации

Таблица 3.3.

Среднее содержание золота, серебра и коксика в объединённых промпродуктах

| Наименование продукта                                | Масса, г. | Содержание, % |       |            |
|--|-----------|---------------|-------|------------|
|  |           | Au, г/т       | Ag    | C (коксик) |
| Объединённые промпродукты гравитационного обогащения | 1355,0    | 4,42          | 0,034 | 12,7       |

### 3.2. Исследование процесса угольной флотации медного клинкера

Тяжёлая фракция гравитационного обогащения медного клинкера для извлечения кокса, подвергалась угольной флотации. Так как флотация кокса не являлась целью исследования, нами в качестве основных технологических параметров, были приняты параметры, приведённые в работе [41]. По этим данным флотацию кокса, содержащегося в медном клинкере проводили на лабораторной флотомашине объемом камеры 2 дм<sup>3</sup> с расходом керосина 300-400 кг/т. Хвосты гравитационного обогащения предварительно

конденционируется с реагентами (керосин) 70-75% общего расхода реагентов, остальная часть 25÷30% дозируется во флотокамеру, регулятор среды не требуется, схема простая, включает основную флотацию, при необходимости перечистку всего концентрата основной флотации. Результаты флотации приведены в табл. 3.4.

Извлечение угольного флотоконцентрата составляет 80-85% с содержанием углерода 65 -70%. Полученный угольный флотоконцентрат можно использовать в качестве восстановителя и топлива при вельцевании цинковых кеков. Хвосты угольной флотации обрабатываются серной кислотой.

Таблица 3.4.

#### Результаты угольной флотации

| Наименование продукта    | Выход, % | Масса, г. | Содержание углерода, % | Содержание Au, г/т | Извлечен углерода, % | Извлечен ие Au, % |
|--------------------------|----------|-----------|------------------------|--------------------|----------------------|-------------------|
| Угольный флотоконцентрат | 14,52    | 196,7     | 70,0                   | 2,0                | 80,0                 | 6,57              |
| Хвосты флотации          | 85,48    | 1158,3    | 2,97                   | 4,83               | 20,0                 | 93,43             |
| Исходное сырьё           | 100      | 1355,0    | 12,7                   | 4,42               | 100                  | 100               |

### 3.3. Исследование сернокислотного выщелачивание медного клинкера

Растворителем при выщелачивании в гидрометаллургии цинка служит серная кислота. При растворении клинкера решающее значение имеет поведение соединений трех компонентов: цинка, железа и кремнезема. Вынужденная совмещенность растворения цинка, железа и SiO<sub>2</sub> обусловлена образованием между ними соединений ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> в процессе обжига.

Из соединений, содержащихся в клинкере легко растворим в воде  $ZnSO_4$  оксосульфат цинка.

В слабокислом растворе ( $pH < 3$ ) растворимы  $ZnSO_4 \cdot Zn(OH)_2$ ,  $ZnO$  и  $Zn_2SiO_4$ . Для растворения  $ZnFe_2O_4$  и  $ZnS$  с достаточной для практики скоростью необходимы горячие и весьма кислые растворы ( $t \geq 80^\circ C$  и  $[H_2SO_4] > 50$  г/дм<sup>3</sup>).

Лабораторные исследования сернокислотного выщелачивания хвостов угольной флотации проведены по схеме, приведённой на рис. 3.2. Эксперименты проводили по методике, описанной в главе 2.

Хвосты угольной флотации обрабатывается 10 – 15 % серной кислотой при температуре  $70^\circ C$  в течение 1-3 часов. Масса навесок составляла 25 г. В результате сернокислотной обработки железо и цинк растворяются в серной кислоте, медь растворяется частично, а благородные металлы не растворяются и остаются в виде твердого осадка.

После выщелачивания проведено отсифонивание, отмывка пульпы до нейтральной среды  $pH \approx 6,5-7$  и фильтрация.

Раствор после обработки пробы серной кислотой упаривали до объема 50 мл и помещали в холодильник. Выпавшие кристаллы отфильтрованы, высушены и взвешены. Полученный при сернокислотной обработке железный купорос является товарным продуктом. Результаты кислотной обработки приведены в табл. 3.5.

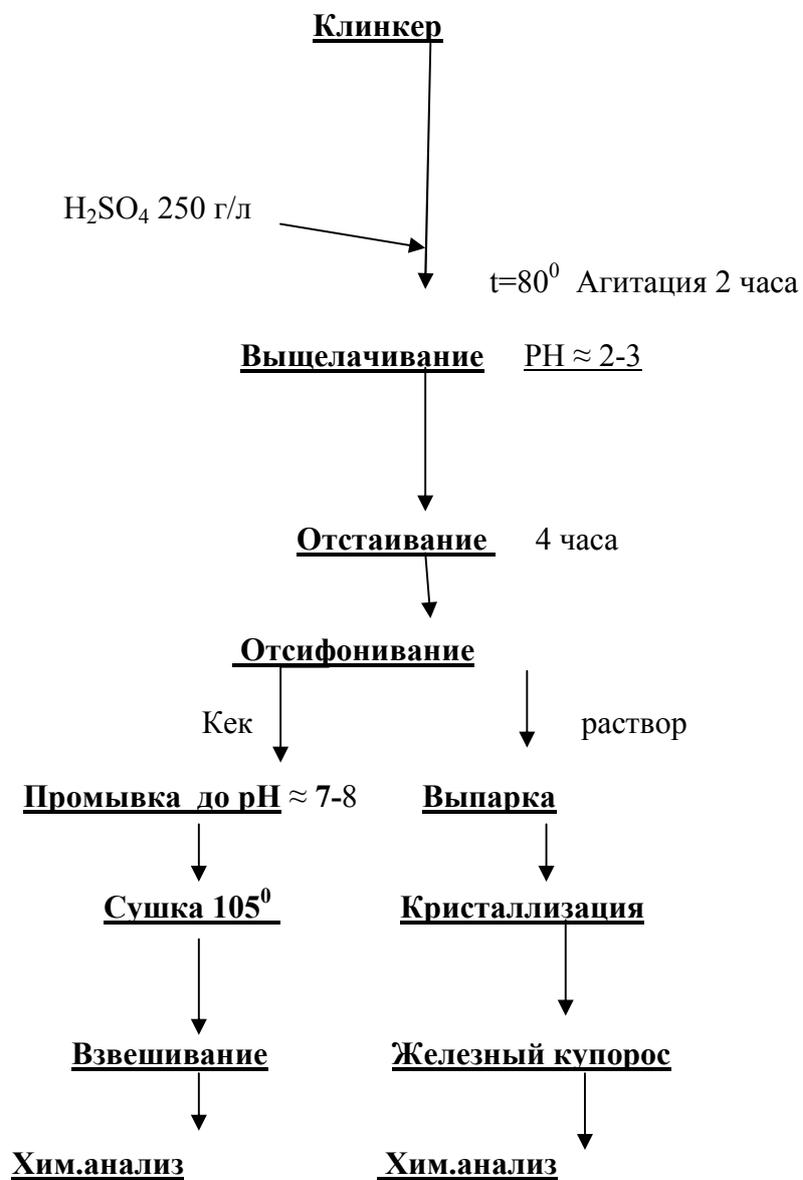


Рис. 3.2. Схема проведения лабораторных исследований сернокислотного выщелачивания медного клинкера

Таблица 3.5.

## Результаты сернокислотной обработки хвостов флотации медного клинкера

| №№<br>п.п. | Условия экспериментов  | Вес<br>кека,<br>г | Результат эксперимента (р-ры) |            |            |           |           | Извлечение, % |     |      |      |
|------------|--|-------------------|-------------------------------|------------|------------|-----------|-----------|---------------|-----|------|------|
|            |  |                   | Объем<br>Р-ра,<br>мл          | Au<br>мг/л | Ag<br>мг/л | Cu<br>г/л | Fe<br>г/л | Au            | Ag  | Cu   | Fe   |
| 1          | Выщелачивание<br>раствором<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 250 г/л при<br>Т:Ж=1:10 | 16,4              | 180                           | <0,01      | 0,08       | 0,48      | 28,2      | <0,1          | 0,6 | 35,4 | 87,5 |
| 2          | Выщелачивание<br>раствором<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 200 г/л при<br>Т:Ж=1:10 | 16,7              | 135                           | <0,01      | 0,09       | 0,58      | 32,5      | <0,1          | 0,5 | 32,1 | 75,6 |
| 3          | Выщелачивание<br>раствором<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 250 г/л при<br>Т: Ж=1:7 | 16,5              | 181                           | <0,01      | 0,08       | 0,51      | 26,9      | <0,1          | 0,6 | 37,8 | 83,9 |

По результатам табл. 3.5. выход кека после сернокислотного выщелачивания составляет 66%. При сернокислотном выщелачивании золото и серебро практически не растворяются и остаются в кеке. Содержание золота в кеке сернокислотного выщелачивания составило 7,3 г/т.

Кеки сернокислотного выщелачивания, для извлечения золота и серебра выщелачивались сернокислым раствором тиомочевины.

### **3.4. Исследование тиомочевинного выщелачивания золота из медного клинкера**

#### **3.4.1. Кинетика и механизм тиомочевинного выщелачивания золота**

Неоценимый вклад в кинетику тиомочевинного выщелачивания золота внес Грюнвальд Т. [42]. Исследования сначала проводились на вращающемся диске из чистого золота (вращающий диск растворяющегося вещества является основным аппаратом в кинетических исследованиях процесса растворения), затем в пульпах измельченных типичных южноафриканских золотосодержащих руд.

Вращающийся золотой диск (чистота 99,985%) диаметром 1 см получали из золотого стержня. Золотой диск погружался в испытуемый раствор объемом 100 мл, скорость растворения золота определялась по количеству золота, переходящего в раствор в единицу времени. Если концентрация золота в растворе далека от насыщения, кинетические кривые линейны.

В остальных случаях приходится вычислять количество растворенного металла при продолжительности выщелачивания, приближающегося к нулю, а также величину количества растворенного металла за время от начала опыта до момента отбора первой пробы. Константу скорости вычисляют после установления функциональных зависимостей скорости растворения от концентрации растворителя, числа оборотов диска, парциального давления

кислорода и т.д. В случае линейных зависимостей скорости растворения от указанных факторов константу скорости получают как частное от деления скорости растворения на величины площади диска, концентрации растворителя числа оборотов диска и парциального давления кислорода.

При исследовании кинетики растворения в кинетическом режиме, когда скорость растворения не зависит от числа оборотов диска, константа растворения прямо пропорциональна концентрации растворителя в первой степени и давлению кислорода в степени  $1/2$ . (размерность константы скорости  $\text{л/см}^2 \text{ат}^{1/2} \text{с}$ ). Для процессов, протекающих в диффузионном режиме, когда скорость растворения не зависит от парциального давления кислорода, размерность константа скорости,  $\text{л/см}^2 \text{об}^{1/2} \text{с}^{1/2}$ . Когда скорость растворения металла зависит только от концентрации растворителя и не зависит от скорости вращения диска, от давления кислорода, константа скорости растворения имеет размерность  $\text{л/см}^2 \text{с}$ , где с – время в секундах.

Концентрация золота в растворе определялась жидкостной экстракцией и атомно-адсорбционной спектроскопией. Все растворы предварительно деаэрировались чистым азотом (тиомочевина и продукты её разложения неустойчивы в присутствии окислителей). Потому опыты проводились сразу же после приготовления рабочих растворов, а «самоприготовление» реагентов укладывалось за полчаса. Все эксперименты проводились при температуре  $25^\circ$ . Растворы готовились из химически чистых реагентов и на дважды дистиллированной воде.

Заключительные опыты проводились на исходной руде и пробах руды после её кислотной обработки 1,5% - серной кислотой. Выщелачивание руды проводилось при комнатной температуре ( $23^\circ\text{C}$ ) в 2-х литровых стеклянных сосудах (ж:т=2:1, навеска 1 кг) перемешивание потоком воздуха 5 л/мин (аэрирование пульпы) и азотом (деаэрирование пульпы).

Как установлено экспериментально, при перемешивании воздухом скорость растворения золота выше, чем при перемешивании азотом (начальное содержание кислорода в жидкой фазе пульпы недостаточно). В

большинстве проб руды содержание золота составляло приблизительно 15г/т. Крупность измельченной руды 0,5% класса -75 мк была несколько грубее, чем на золотоизвлекательном заводе (80% класса-75 мг). Извлечение золота на заводе менее 97%. Так как крупность руды в лаборатории было выше, то ожидалось более низкое извлечение золота. Для сравнения использовали два различных образца золотосодержащей руды.

Потеря твердого при выщелачивании составляла 3% от веса руды за счет растворения карбонатов. Скорость растворения золота в кислых растворах тиомочевины сравнивалась со скоростью растворения золота в растворах цианида (транс-влияние ионов цианида выше транс-влияния молекул тиомочевины в соответствующих комплексах) [34]. Кислотность в пульпе определялась посредством рН - метра со стеклянным электродом. Концентрация железа (III) и (II) контролировалась титрованием о-фенотролином в ацетатном растворе. Концентрация тиомочевины определялась титрованием азотнокислой ртутью с использованием в качестве индикатора дифенилкарбазида. Концентрация ФАДС определялась потенциометрическим методом (потенциалы измерялись относительно каломельного электрода).

Так как концентрация ФАДС была необходима для поддержания его оптимального присутствия в пульпе, то было достаточно значения платинового электрода в полуэлементе  $E_{Pt}$ :



$$\Delta G^0_{реак.} = -RT \ln K = -nFE_0, \quad (3.2)$$

где n-число электронов в электрохимической реакции (по уравнению (3.1) n=2);

F - число Фарадея (96500 кулонов);

R - газовая постоянная (8,314 кал/моль. К);

T - температура пульпы (принимается стандартная температура 298<sup>0</sup> К);

Из уравнения (3.2) следует, что логарифм константы равновесия реакции (3.1) равен

$$\ln K = \frac{nFE_0}{T},$$

$$\lg K = \frac{2E_0 \cdot 96500}{2.303 \cdot 8.314 \cdot 298} = \frac{E_0}{0.0295} \quad (3.3)$$

Стандартный потенциал полуреакций (3.1)

$$E_0 = -0,42\text{В}$$

Стандартный потенциал каломельного полуэлемента

$$E_0 = +0,240\text{В}$$

$$\lg \frac{[\text{ФАДС}][\text{H}^+]^2}{[\text{тиомочевина}]^2} = \frac{E_{pt} + 0,24 - 0,42}{0,0295}$$

Примем концентрацию ионов водорода в пульпе равной  $1 \cdot 10^{-1}$  (рН 1)

$$\lg \frac{[\text{ФАДС}]}{[\text{тиомочивина}]^2} = \frac{E_{pt} - 0,18}{0,0295} \quad (3.4)$$

Изучение кинетики выщелачивания золота на вращающемся диске начато с растворения в присутствии железа(III) сульфатной или хлоридной форме.

Скорость растворения золота 0,1 М раствора серной кислоты и 0,1 М раствора тиомочевины в присутствии 0,001 М и 0,1 М растворов  $\text{Fe}^{3+}$  приведена на рис. 3.3. Золотой диск вращался со скоростью 1500 об/мин.

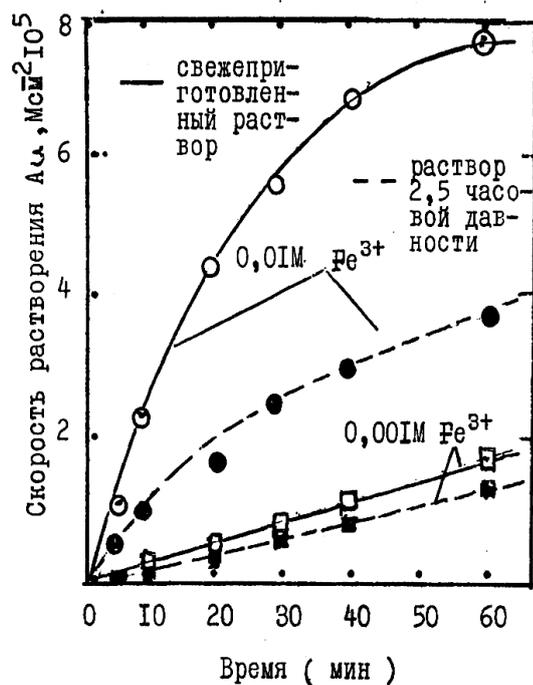


Рис.3.3. Зависимость скорости растворения золотого диска от концентрации железа(III) и времени

Свежеприготовленный раствор оказался наиболее эффективным, чем раствор 2,5 часовой давности. Активность раствора заметно снижалась в более концентрированных растворах Fe(III). Это объясняется различными гомогенными реакциями, которые описал Гупта [35].

Влияние соотношения концентрации тиомочевина и железа (III) на скорость растворения определялась при различных скоростях вращения золотого диска. Эксперименты проводились в 0,01 и 0,05 М серной кислоте. Когда отношение концентраций тиомочевина : Fe(III)  $\leq 1,0$  перемешивание не влияло на скорость растворения золота (кинетический режим), но когда отношение тиомочевина : Fe(III) равнялось 10, скорость растворения была примерно пропорциональна скорости вращения диска в степени 1/2. Таким образом, было экспериментально подтверждено, что скорость растворения золота контролировала скорость диффузии окислителя. В данном варианте основной реакцией тиомочевинного выщелачивания является реакция:



### 3.4.2. Лабораторные исследования тиомочевинного выщелачивания золота

При проведении экспериментов ставились следующие задачи:

- определить зависимость извлечения золота в раствор от продолжительности выщелачивания;
- определить влияние расхода  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  на извлечение золота;
- определить влияние температуры на показатели извлечения золота.

Условия эксперимента:

- масса навески - 25 г.;
- концентрация тиомочевины 100 г/л;
- концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$  - 30 г/л;
- концентрация  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  – 5 - 30 г/л;
- температура выщелачивания – 25, 50 °С .

Соотношение твёрдого к жидкому Т:Ж=1:10.

Перемешивание – механическое.

Время выщелачивания 1- 8 часов.

В табл. 3.6 и рис. 3.4 приведены результаты зависимости извлечения золота от времени выщелачивания

Таблица 3.6

Результаты выщелачивания (концентрация  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  30 г/л)

| Время<br>Выщ- я<br>час | Результаты анализа  |                         |                       |                 |
|------------------------|---------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------|
|                        | Аликвота<br>мл/50мл | Показания<br>Фотокол-ра | содержаниеAu<br>мг/мл | Извлечение<br>% |
| 1                      |                     |                         | 0,0082                | 19,12           |
| 2                      | 0,5                 | 0,25                    | 0,022                 | 38,81           |
|                        |                     | 0,15                    | 0,015                 |                 |
|                        |                     | 0,175                   | 0,0164                |                 |
|                        |                     | 0,155                   | 0,0156                |                 |
|                        |                     |                         | 0,016                 |                 |
| 3                      | 0,25                | 0,15                    | 0,03                  |                 |
|                        |                     | 0,11                    | 0,026                 |                 |
|                        |                     | 0,18                    | 0,033                 |                 |

Продолжение таблицы 3.6

|   |      |       |        |       |
|---|------|-------|--------|-------|
|   |      | 0,14  | 0,028  |       |
|   |      |       | 0,031  | 80,24 |
| 4 | 0,25 | 0,175 | 0,033  |       |
|   |      | 0,15  | 0,03   |       |
|   |      | 0,25  | 0,044  |       |
|   |      | 0,155 | 0,0312 |       |
|   |      |       | 0,032  | 83,68 |
| 5 | 0,25 | 0,21  | 0,038  |       |
|   |      | 0,19  | 0,034  |       |
|   |      | 0,16  | 0,031  |       |
|   |      | 0,13  | 0,028  |       |
|   |      | 0,23  | 0,039  |       |
|   |      |       | 0,034  | 87,21 |
| 6 | 0,25 | 0,21  | 0,038  |       |
|   |      | 0,22  | 0,038  |       |
|   |      | 0,19  | 0,034  |       |
|   |      | 0,23  | 0,039  |       |
|   |      |       | 0,038  | 89,12 |
| 7 | 0,25 | 0,22  | 0,038  |       |
|   |      | 0,24  | 0,04   |       |
|   |      | 0,26  | 0,042  |       |
|   |      | 0,2   | 0,035  |       |
|   |      |       | 0,039  | 90,75 |
| 8 | 0,25 | 0,26  | 0,042  |       |
|   |      | 0,24  | 0,04   |       |
|   |      | 0,2   | 0,036  |       |
|   |      | 0,24  | 0,04   |       |
|   |      |       | 0,0395 | 91,21 |

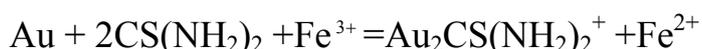


Рис. 3.4. Зависимость извлечения золота от времени выщелачивания

Основываясь на результаты приведённые в табл. 3.6, можно сделать вывод о том, что оптимальным временем выщелачивания при котором достигается максимальное извлечение золота при минимальной продолжительности процесса, является 7 часов. В последующих экспериментах продолжительность выщелачивания принималась равной 7 часов.

При тиомочевинном выщелачивании золота, подобно цианированию для растворения золота необходимо наличие окислителей. О влиянии окислителей на кинетику выщелачивания золота подробно рассмотрено в разделе 3.3.1. данной диссертации. В качестве окислителя золота нами был выбран сульфат окиси железа  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Основной реакцией по которой протекает выщелачивание золота является

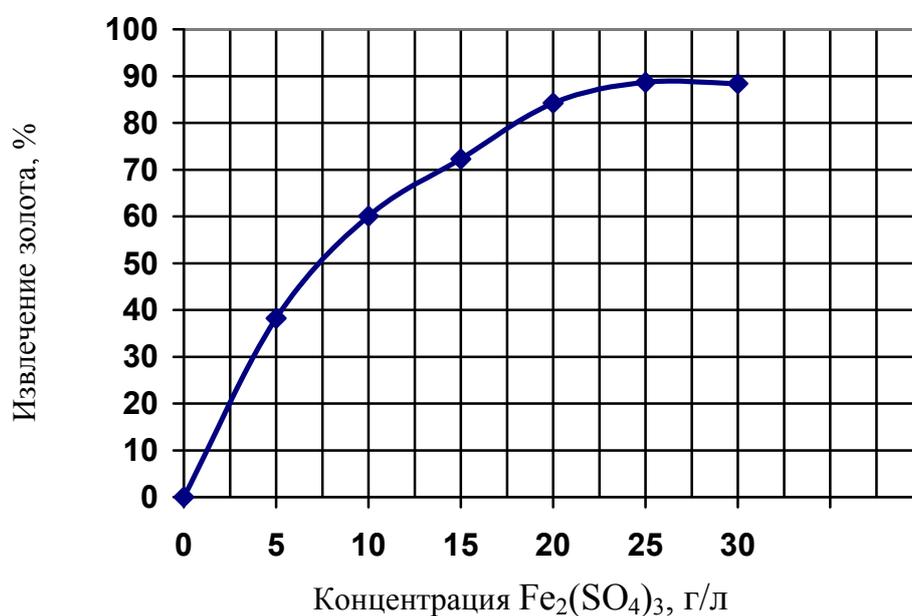


Для определения оптимальной концентрации  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , были проведены исследования при различных концентрациях сульфата окиси железа. Результаты проведённых испытаний приведены в табл. 3.7 и рис. 3.5.

Таблица 3.7

Результаты изучения зависимости извлечения золота из клинкера от концентрации  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  (температура  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , продолжительность выщелачивания 7 часов)

| Концентрация $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , г/л | Содержание Золота, мг/мл | Извлечение золота, % |
|---|--------------------------|----------------------|
| 5   | 0,015                    | 38,2                 |
| 10  | 0,022                    | 60,1                 |
| 15  | 0,0373                   | 72,3                 |
| 20  | 0,0401                   | 84,2                 |
| 25  | 0,0407                   | 88,7                 |
| 30  | 0,0405                   | 88,4                 |

Рис. 3.5. Зависимость извлечения золота от концентрации  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 

Для определения оптимальной температуры выщелачивания золота сернокислыми тиомочевинными растворами проводили серии опытов в интервале температур от  $25\text{ }^\circ\text{C}$  до  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , одинаковыми навесками. Концентрация

тиомочевины в растворах составляла 100 г/л, концентрация  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  30 г/л, продолжительность выщелачивания 7 часов. Результаты исследования приведены в табл. 3.8.

Таблица 3.8.

Зависимость извлечения золота от температуры раствора

| № | Температура раствора, °С | Извлечение Au, % |
|---|--------------------------|------------------|
| 1 | 25                       | 90,75            |
| 2 | 30                       | 91,00            |
| 3 | 35                       | 91,00            |
| 4 | 40                       | 91,11            |
| 5 | 45                       | 91,15            |
| 6 | 50                       | 91,18            |

Как видно из результатов, приведённых в табл. 3.8 повышение температуры не существенно влияет на извлечение золота при тиомочевинном выщелачивании. Основываясь на результаты исследований и с целью сокращения расходов на подогрев растворов и предотвращения их испарения, выщелачивание сернокислыми растворами тиомочевины целесообразно проводить при температуре 25 °С.

На основании проведённых исследований, были определены следующие оптимальные условия выщелачивания клинкера сернокислыми тиомочевинными растворами:

- концентрация тиомочевины – 100 г/л;
- концентрация серной кислоты – 30 г/л;
- концентрация  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  - 30 г/л;
- продолжительность выщелачивания -7 часов;
- температура выщелачивания - 25°С.

При этих показателя извлечение золота в раствор составило 90,75 %, серебра 85,20%.

После окончания тиомочевинного выщелачивания, золотосодержащие растворы были отделены от нерастворимых частиц на фильтре. Выход кеков составил 86,5 %.

Промытый осадок высушили при 105<sup>0</sup> С в лабораторной сушильной печи СНОЛ 3,5 и взвесили. Раствор проанализировали на элементы Au, Ag, Fe, Cu. Расчетное содержание в хвостах золота 0,78 -0,80 г/т, серебра 6 - 8 г/т.

Осаждение благородных металлов из раствора осуществляли щелочью (NaOH) концентрацией 500 г/л. В производственный раствор добавляли щелочной раствор до pH 11-12, полученный осадок отфильтровывали и взвешивали.

### **3.5. Принципиальная технологическая схема извлечения золота из клинкера цинкового завода**

На основании проведенных исследований и полученных результатов была разработана принципиальная технологическая схема извлечения золота из медного клинкера, которая может быть положена в основу последующих исследований по разработке технологии комплексного извлечения всех ценных компонентов, содержащихся в клинкере.

При выполнении диссертационной работы, была поставлена цель по разработке технологии извлечения золота и серебра с применением обогатительных и гидрометаллургических процессов. При выполнении работы для выщелачивания благородных металлов (золота и серебра) взамен общепринятого растворителя - щелочные растворы цианистых солей щелочных и щелочноземельных металлов, использованы серноокислые растворы тиомочевины (тиокарбамид), что отличает разрабатываемую технологию от других экологической безопасностью. Кроме того тиомочевинные растворы имеют следующие преимущества перед цианистыми растворами:

- более высокая ( в 10 раз) скорость процесса;
- меньшая зависимость эффективности от присутствия ионов-примесей;
- меньший удельный расход и коррозионная активность реагентов.

Разработанная принципиальная технологическая схема включает в себя следующие операции:

- предварительное измельчение клинкера и гравитационное обогащение измельчённого продукта для извлечения угля, стекла, фаялита (лёгкая фракция);
- угольная флотация, для выделения из тяжёлой фракции коксика;
- сернокислотное выщелачивание хвостов угольной флотации;
- тиомочевинное выщелачивание кеков сернокислотного выщелачивания.

Принципиальная технологическая схема переработки клинкера цинкового производства, с целью извлечения благородных металлов (золота и серебра) показана на рис.3.6.



Рис. 3.6. Принципиальная технологическая схема извлечения золота и серебра из клинкера цинкового завода

### 3.5. Выводы по главе 3

По результатам проведённых исследований можно сделать следующие выводы:

- для разделения лёгкой и тяжёлой фракций, присутствующих в клинкере, эффективно применение гравитационных методов обогащения, в частности обогащение на концентрационном столе;

- установлено, что при гравитационном обогащении получены 6 продуктов: гравитационный концентрат; промпродукт – 1; промпродукт – 2; промпродукт – 3; хвосты обогащения; шламы;

- определено, что извлечение коксика, присутствующего в клинкере в лёгкую фракцию гравитационного обогащения составляет 73,6%. При гравитационном обогащении на концентрационном столе в лёгкую фракцию (шламы) извлекается 73,6 % коксика, присутствующего в клинкере.

- выявлено, что в качестве исходного сырья для извлечения золота и серебра являются промпродукты гравитационного обогащения, выход которых равен 61,5%, содержание золота объединённых пробах промпродуктов 4,42 г/т, серебра 0,034%, коксика 12,7%.

- определено, при угольной флотации золото и серебро концентрируются в хвостах флотации выход которых составляет 85,48%, с содержанием золота 4,83 г/т;

- установлено, что при сернокислотном выщелачивании хвостов угольной флотации, золото и серебро концентрируются в кеках, выход которых составляет 66,0%, с содержанием золота 7,3 г/т;

- установлены оптимальные показатели тиомочевинного выщелачивания кеков сернокислотного выщелачивания при котором достигается извлечение золота в раствор 90,75%, серебра 85,20%: концентрация тиомочевины – 100 г/л; концентрация серной кислоты – 30 г/л; концентрация  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  - 30 г/л; продолжительность выщелачивания - 7 часов; температура выщелачивания - 25<sup>0</sup>С;

- на основании проведённых исследований и полученных результатов была разработана принципиальная технологическая схема извлечения золота из медного клинкера, которая может быть положена в основу последующих исследований по разработке технологии комплексного извлечения всех ценных компонентов, содержащихся в клинкере.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Цветная металлургия является одной из важнейших отраслей промышленности. Снижение содержания металлов в перерабатываемых рудах, всемирное истощение богатых и легко вскрываемых рудных месторождений и повышение требований к охране окружающей среды указывают на необходимость уделения особого внимания на повышение комплексности использования сырья, применения ресурсо- и энергосберегающих технологий, утилизации всех ценных компонентов, в отходах и полупродуктах металлургического производства.

Проблема снижения качества минерально-сырьевой базы, истощение запасов богатых и легкообогатимых руд, коснулась и золотодобывающую отрасль республики. Для поддержания и увеличения достигнутых объёмов производства золота необходимо вовлечение в переработку различные золотосодержащие вторичные техногенные образования. К примеру, источниками сырья для извлечения благородных металлов могут быть отходы и полупродукты Алмалыкского горно-металлургического комбината. Одним из таких техногенных образований, содержащих благородные металлы, является медный клинкер от переработки цинковых кеков.

Вовлечение клинкера в производство позволит дополнительно получать значительное количество благородных металлов и другой ценной продукции. Для получения благородных металлов из медного клинкера требуемого качества необходима соответствующая технология. Именно разработке технологии извлечения благородных металлов (золота и серебра) посвящена данная диссертационная работа.

Для извлечения золота и серебра из клинкера цинкового производства применялись обогатительные и гидрометаллургические процессы. При выполнении работы для выщелачивания благородных металлов (золота и серебра) взамен общепринятого растворителя - щелочные растворы цианистых солей щелочных и щелочноземельных металлов, использованы серноокислые растворы тиомочевины (тиокарбамид), что отличает

разрабатываемую технологию от других экологической безопасностью. Кроме того тиомочевинные растворы имеют следующие преимущества перед цианистыми растворами:

- более высокая ( в 10 раз) скорость процесса;
- меньшая зависимость эффективности от присутствия ионов-примесей;
- меньший удельный расход и коррозионная активность реагентов.

Разработана принципиальная технологическая схема, которая включает в себя в себя следующие операции:

- предварительное измельчение клинкера и гравитационное обогащение измельчённого продукта для извлечения угля, стекла, фаялита (лёгкая фракция);
- угольная флотация, для выделения из тяжёлой фракции коксика;
- сернокислотное выщелачивание хвостов угольной флотации;
- тиомочевинное выщелачивание кеков сернокислотного выщелачивания.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Об итогах социально-экономического развития Республики Узбекистан за I квартал 2015 года. «Вечерний Ташкент» Общественно-политическая ежедневная газета. № 97. 05 мая 2015 год.
2. Постановление Президента Республики Узбекистан от 15.12.2010 № ПП- 1442 «О приоритетах развития промышленности Республики Узбекистан в 2011-2015 годах».
3. Санакулов К.С. Научно-технические основы переработки отходов горно-металлургического производства - Ташкент: -«ФАН», 2009. –432 с.
4. Санакулов К.С., Рахимов В.Р., Туресбеков А.Х., Уздебаева Л.К. Геолого-технологическая оценка отходов горно-металлургических предприятий Узбекистана // Горный журнал. –М; 2005. –№6.–С.59-61.
5. Турсенбеков А.Х. Минералого-геохимическая оценка сырьевых ресурсов эндогенных и техногенных месторождений Алмалыкского рудного района в связи с их комплексным освоением // Узб. Геол. Журнал. 1998. №4. С. 12-14.
6. Валиходжаев и др. Минерально-сырьевые ресурсы Республики Узбекистан. - Т.: Фан, 2000. – 189 с.
7. Хасанов А.С., Санакулов К.С. Юсупходжаев А.А. Рангли металлар металлургияси. Т.: «Фан» 2009. – 286 с.
8. Лакерник Н.П. Металлургия цинка и кадмия. -М.: Metallurgy, 1988. -240 с.
9. Шиврин Г.Н. Металлургия свинца и цинка. -М.: Metallurgy, 1998. -190 с.
10. Снурников А.П. Гидрометаллургия цинка. -М.: Metallurgy, 1982. -383 с.

11. Фельман Р.И., Ушаков К.И., Монгин А.М. и др. Совершенствование технологии производства тяжелых цветных металлов // Науч. Труды. - М.: Гинцветмет, 1983. – 312 с.
12. Абдеев М.А., Колесников А.В., Ушаков Н.Н. Вельцевание цинк-свинецсодержащих материалов. - М.: Metallurgia, 1985. – 275 с.
13. Колесников А.В., Пуско А.Г., Такеджанов С.Г. и др. Сб. тр. Совершенствование технологии производства тяжелых цветных металлов // - М.: Цветметинформация, 1970. С. 202.
14. Митрофанов С.И., Мещанинова В.И., Курочкина А.В и др. Комбинированные процессы переработки руд цветных металлов. - М.: Недра. 1984. – 255 с.
15. Федотов К.В. Техногенные месторождения, как источник воспроизводства минерально-сырьевой базы золота. // Сборник докладов «Плаксинские чтения» Иркутск, 1999. - С. 31-32.
16. Трубецкой К. Н., Уманец В.Н., Никитин М.Б. Классификация техногенных месторождений и основные факторы их комплексного освоения // КИМС. — 1987. — № 12. С. 18–23.
17. Трубецкой К. Н., Уманец В.Н., Никитин М.Б. Классификация техногенных месторождений, основные категории и понятия // Горный журнал. — 1989. — № 12. С. 6–8
18. Секисов Г.В., Таскаев А.А., Секисов А.Г. Природно-техногенные минеральные объекты // Изв. АН Кирг. ССР. Физ.-техн. и матем. науки. — 1987. — № 4. С. 49–56.
19. Беневольский Б.И. Золото России: Проблемы использования и воспроизводства минерально-сырьевой базы. - М.: АОЗТ «Геоинформарк», 1995. - 88 с.
20. Борисович В.Т., Чайников В.В. Геолого-экономическая оценка техногенных месторождений // Итоги науки и техники, серия «Техника геологоразведочных работ», т. 15. — М.: ВИНТИ, 1991. С. 3–22.

21. Беневольский Б.И. Эффективность использования распределенного фонда недр и обеспеченность его воспроизводства прогнозными ресурсами золота // Руды и металлы. — 2000. — № 5. С. 5–9.

22. Макаров В.А. Золотоносность месторождений песчано-гравийных смесей и перспективы комплексного освоения объектов в Красноярском крае и Хакасии // Геология и разведка. — 2000. — № 6. С. 68–77.

23. Наркелюн Л.Ф. Комплексное использование минерального сырья и горно-технологических отходов. — Чита: ЧитГТУ, 1996. - 139 с.

24. Макаров В.А. Золото техногенных россыпей Красноярского края // Разведка и охрана недр. — 1997. — №10. С. 10–14.

25. <http://www.agmk.uz>

26. <http://www.sciteclibrary.ru>

27. <http://mining-bulletin.geotech.uz>

28. Снурников А.П. Комплексное использование минеральных ресурсов в цветной металлургии. - М.: Руда и металлы, 2001. - 425 с.

29. Юсупходжаев А.А., Сулейманова К.И. Комплексное использование сырья в металлургии конспект лекций. - Т.: ТашГТУ, 2003, - 79 с.

30. Ванюков А.В., Уткин Н.И. Комплексная переработка медного и никелевого сырья. - М.: Металлургия, 1998. - 432 с.

32. Ш.А.Алтаев, Г.М.Черный, Г.М.Юсупова и др. «Безотходная технология переработки отвального клинкера выщелачиванием», журнал «Комплексное использование минерального сырья», 1990 №2

33. Бочаров В.А., Игнаткина В.А. Технология обогащения золотосодержащих руд и россыпей. Ч.II. Химическое обогащение золотосодержащего сырья. –М.: МИСиС, 2003. -109 с.

34. Минеев Г.Г., Панченко А.Ф. Растворители золота и серебра в гидрометаллургии. – М.: Металлургия, 1994. – 241 с.

35. Степанов Б.А. Тиомочевинное выщелачивание золота. – Т.: ТашГТУ, 2009. – 113 с.
36. Степанов Б.А. Автоклавное вскрытие и тиомочевинное выщелачивание золота в арсенопиритных концентратах. –Т.: ТашГТУ, 1999. – 70 с.
37. Меретуков М.А., Орлов А.М. Металлургия благородных металлов (зарубежный опыт). –М.: Metallurgy, 1991. – 415 с.
38. Меретуков М.А., Стрижко Л.С. Металлургия благородных металлов: Учебник. В 2-х кн. Кн.2. – М.: МИСиС, 2005 -392 с.
39. <http://onznews.wdcb.ru/doi/2013NZ000115.html>. Иванников С.И., Эпов Д.Г., Крысенко Г.Ф., Медков М.А., Братская С.Ю. и Юдаков А.А. (2013), Комплексный подход к извлечению золота из техногенных объектов золотодобычи Дальнего Востока России, Вестник ОНЗ РАН, 5, NZ1001, doi:10.2205/2013NZ000115.
40. Фоменко Т.Г. Гравитационные процессы обогащения полезных ископаемых. – М.: Недра, 1990. – 298 с.
41. Абдеев М.А., Юсупов А.П., Такеджанов С.Г. и др. Сб.тр. Совершенствование технологии производства тяжелых цветных металлов// М.: Цветметинформация, 1970.
42. Грюнвальд Т. Растворение золота в кислых растворах тиомочевины. – М.: ГПНТБ. № 2199.