

Лекция 7

4.6. Физико-химические основы выщелачивания ценных компонентов из минерального сырья при его кучном выщелачивании

4.6.1. Цианирование бедных золотосодержащих руд

Цианид является ключевым ингредиентом процесса кучного выщелачивания. Цианид образует комплексы более чем с 28 металлами по реакции общего типа: $Me + n(CN) = Me(CN)_n$.

Совокупная константа устойчивости цианидных комплексов при расчетах в мольных концентрациях рассчитывается по уравнению общего типа (табл. 4.6.):

$$K_n = [Me(CN)_n] / [Me][CN]^n$$

Таблица 4.6.

Характеристика параметров цианидных комплексов
золота и цветных металлов

Металл	Валентность	Адденды, n	LgK_n	LgC_{CN}
Cd	+2	4	16,85	-1,6
Co	+2	6	19,09	-1,5
Co	+3	6	64	-9,0
Си	+1	4	27,3	-4,3
Аи	+1	9	47,3	-18,6
Аи	+3	4	56	-11,4
РЬ	+2	4	10,3	0
Hg	+2	4	41,4	-7,8
Ni	+2	4	31	-5,2
Ag	+1	4	21,1	-2,7

Zn	+2	4	16,9	-1,7
----	----	---	------	------

Из данных табл. 4.6. видно, что свинец требует для создания цианидного комплекса содержания свободного цианида 1 моль/л. Другие металлы растворяются при меньших концентрациях цианида в растворе.

Эти комплексы могут быть более стабильными в сравнении с цианидными комплексами золота. Сразу после образования комплексных цианистых ионов различных металлов содержание свободного цианида в растворе резко уменьшается. Реакция образования цианидных комплексов равновесная и поэтому может быть обратимой. Для переноса цианида связанного с одним металлом к другому, нужны некоторые условия:

Первое условие состоит в том, что комплекс цианид-металл донор должен быть слабее комплекса цианид-металл, которому этот цианид будет передан. Второе условие основывается на скорости, при которой связи комплексов цианид-металл разрушаются, т.е. на нахождении достаточно высокой скорости для обеспечения эффекта передачи цианида. Третье условие - при достаточной высокой концентрации цианида в растворе заключается в «способности второго металла «усвоить» часть цианид-иона для формирования своего собственного комплекса.

Значения K_n для комплексов цианид-металл в табл. 4.6. показывают, что золото образует очень сильный цианидный комплекс и оно может быть растворено цианидом, переданным от другого комплекса цианид-металл или свободным цианидом, находящимся в растворе. Цинковый цианидный комплекс в растворе будет разлагаться и отдавать свой цианид для комплексообразования таких металлов, как Au, Co^{3+} , Hg, Ni, Cu, Ag. Цинк, который перешел из комплексного состояния в обычное, выпадает из раствора обычно в виде карбоната. Присутствие в растворе цианида, связанного с железом, не доступно для комплексования золота. Кинетика

диссоциации комплекса цианид-железо достаточно медленная и она препятствует переносу цианида.

Медь образует очень прочный комплекс с цианидом и часто является причиной «загрязнения» выщелачивающего раствора. Это результат замещения всего свободного цианида в растворе путем формирования цианидного комплекса меди. Раствор перестает содержать достаточное количество свободного цианида, необходимого для образования цианидного комплекса золота. Возможны два пути преодоления этой проблемы. Первый требует добавления цианида в количестве, достаточном для образования цианидных комплексов золота и меди и создания остаточной концентрации свободного цианида. Второй требует удаления меди из раствора путем предварительной обработки раствора цементацией, электролизом, сорбцией активированными углями или сбросом без оборота выщелачивающего раствора после извлечения из него золота (работа без возврата маточников на выщелачивание). Каждый метод имеет свои преимущества при разных вариантах кучного выщелачивания.

Наличие высоко устойчивых цианидных комплексов металлов может препятствовать растворению золота даже в присутствии большого количества цианида в растворе.

Натриевый цианид является наиболее распространенным реагентом при кучном выщелачивании золота. Его выпускает фирма Du Pont в двух формах: брикеты и гранулы. Эти продукты поставляют в металлических бочках, контейнерах, цистернах на открытых железнодорожных платформах или в автоцистернах. Продукт является чистым натриевым цианидом (99%) с примесью гидроксида натрия и натриевой соли муравьиной кислоты в количестве по 0,4 % каждого. Образование пыли реагента является основным источником опасности, которая возникает при приготовлении и обращении с раствором, поэтому требуется обучение всего персонала до начала работы технике безопасности в обращении с цианидсодержащими продуктами.

Основным источником опасности является образование газообразного цианистого водорода, который возникает при приготовлении и обращении с раствором. Вдыхание воздуха, содержащего цианистого водорода в количестве 100 мг/л, смертельно. Чтобы воспрепятствовать образованию газообразного цианистого водорода, все растворы при смешении с цианидом натрия должны быть щелочными. Du Pont рекомендует перед добавлением натриевого цианида смешивать раствор с едким натром. Крепкий раствор с содержанием 0,5 — 1 % едкого натра и 20 % цианида натрия этим методом может быть приготовлен для получения орошающего раствора в карте выщелачивающих растворов.

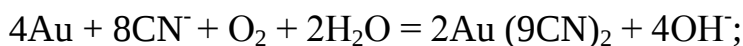
Необходимость строгого контроля и неудачи от недостатка неусыпной бдительности создали вокруг цианидного процесса много легенд и мифов. В действительности этот процесс не включает в себе ничего таинственного. Здесь, как во многих других областях, недостаток знания приводит к неудачам, так как нельзя дать один общий рецепт для переработки всех видов золотосодержащих руд [27].

4.6.2. Химические реакции и основные уравнения

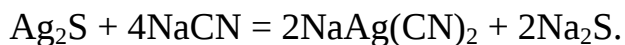
цианидного процесса

Уравнение Элснера: $2(\text{Au, Ag}) + 4\text{NaCN} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}(\text{Au, Ag})\text{CN}_2 + 2\text{NaOH}$;

Уравнение Адамсона:



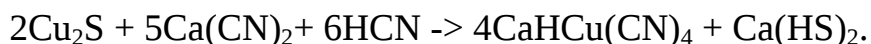
Уравнения для растворения серебра:



Цианидный раствор для орошения куч имеет содержание цианида натрия в пределах 0,5-1 г/л. В целях экономии цианидного раствора его pH поддерживают в пределах величин 10-11. Корректировку pH раствора проводят раствором каустической соды или известковым молоком плотностью 1,5 г/см из расчета его удельного расхода 1,5-2,25 кг/т руды [2].

Теллуристые соединения золота и серебра не поддаются действию цианидных растворов. На селенистое серебро, так же как на тетраэдрит цианидный раствор действует очень медленно. Остальные серебряные минералы растворяются более или менее легко, и последнее уравнение дает общее представление о протекающих обратимо реакциях [27].

Из сопутствующих золоту минералов при цианировании растворяются немногие. Это, например, сульфиды меди — халькозин (Cu_2S):



ХРОНОЛОГИЧЕСКИЙ ОБЗОР. Мюллер в 1923 году писал, что еще в XVIII веке было известно о растворении золота в растворах цианистого калия [25]. Он упоминает, что Шееле в 1783 году и Багратион в 1843 году описывали растворение металлического золота водными растворами цианидов щелочных металлов. Багратион установил положительное влияние кислорода на эффективность растворения золота и серебра [29].

В 1846 году Эльснер описал опыт, в котором показал, что в воздухе, заключенном в цилиндре, опрокинутом над цианистым раствором, постепенно убывает содержание кислорода, если на поверхности раствора плавают растворяющаяся пластинка золота. Это наблюдение можно наглядно продемонстрировать затуханием спички или свечи при их внесении в цилиндр, опрокинутый в течение некоторого времени над цианидным раствором, в котором растворялось золото [29].

В 1856 году Фарадей обнаружил растворение золотого листка, плавающего на поверхности раствора цианистого калия в течение 12 минут, в то время как золотой листок, опущенный на дно сосуда, растворился за 12 часов.

На основании этих исследований растворение золота в цианистом растворе стали описывать уравнением:



В случае растворения серебра оно в этом уравнении заменяет золото. При употреблении цианистого натрия или кальция они заменяют цианистый калий в эквивалентных соотношениях. В настоящее время широко применяют цианплав с содержанием цианида кальция от 40 до 50 %.

Практическая ценность этого процесса стала очевидной только в 1887 году, когда Мак-Артур и Форрест предложили использовать цианистые растворы для выщелачивания золота из руд. С тех пор цианистый процесс получил распространение во всем мире.

В настоящее время для цианирования применяют исключительно NaCN. Прежде применяли KCN. По сути дела можно применять любую соль щелочных и щелочноземельных металлов. Однако наиболее выгодным является цианид натрия, поскольку натрий очень распространен в природе и имеет наименьший атомный вес из элементов, имеющих промышленное значение ($4 \text{ кг KCN} = 3 \text{ кг NaCN}$).

Важнейшие условия цианирования лучше всего проиллюстрировать на следующем примере. Кусок чистой золотой фольги подвешен в растворе NaCN, через который пропускают воздух или кислород. Растворение золота в этих условиях идет очень медленно. Если применять очень чистое золото и раствор перекристаллизованного чистого NaCN, то заметного действия не наблюдается.

Если в раствор поместить также кусочек какого-либо сульфидного минерала, например пирита, соединить их снаружи проволокой и привести в соприкосновение друг с другом в растворе, то начнется быстрая реакция, которая постепенно, однако, замедляется. При отсутствии перемешивания через некоторое время она прекращается. При этом заметно выделение водорода на поверхности пирита. Если же через раствор пропускать воздух или добавлять окислитель, как, например, Na_2O_2 , BaO_2 , H_2O_2 , PbO_2 , то реакция протекает с постоянной скоростью и продолжается, пока не будет израсходован один из реагентов. За скоростью реакции можно следить, включив в наружную цепь, соединяющую минерал и золото, миллиамперметр [27].

Растворение золота и серебра в цианистом растворе требует соблюдения двух условий, во-первых, это наличие электроположительного вещества, причем можно установить электрохимическое взаимодействие между этим веществом и золотом или серебром. Во-вторых, надо деполяризовать это вещество, как всякий катод в первичном элементе. Электроположительное вещество претерпевает увеличение потенциала вследствие выделения на его поверхности водорода. Поэтому для успешного проведения реакции необходимо принять меры к уменьшению водородного перенапряжения. Это наиболее просто достигается введением кислорода или другого окислителя, дающего атомарному водороду возможность образовать воду и деполяризовать катод.

С начала двадцатого столетия цианистый процесс получил распространение во всем мире и почти повсеместно вытеснил другие химические процессы извлечения золота и серебра из бедных руд. Это объясняется высоким селективным действием цианистых растворов на благородные металлы, обеспечением достаточно полного их извлечения. Эти растворы удобно хранить, они почти не разрушают аппаратуру и они просты в обращении. Успешное проведение цианирования требует внимательного

изучения перерабатываемого материала и постоянного тщательного контроля процесса.

Цианидное выщелачивание находит все более широкое применение в связи с ростом переработки окисленных золотосодержащих руд [12].

МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА ЦИАНИРОВАНИЯ. Растворение золота и серебра при цианировании можно рассматривать как результат действия электронной пары, образованной частицей золота и тем минералом, в который она вкраплена (пирит, лимонит, др.), или примесями других металлов, входящих в состав самородного золота.

Процесс цианирования золотосодержащей руды является типичным примером процессов, протекающих между жидкой и твердой фазами. Можно полагать, что механизм растворения является электрохимическим:

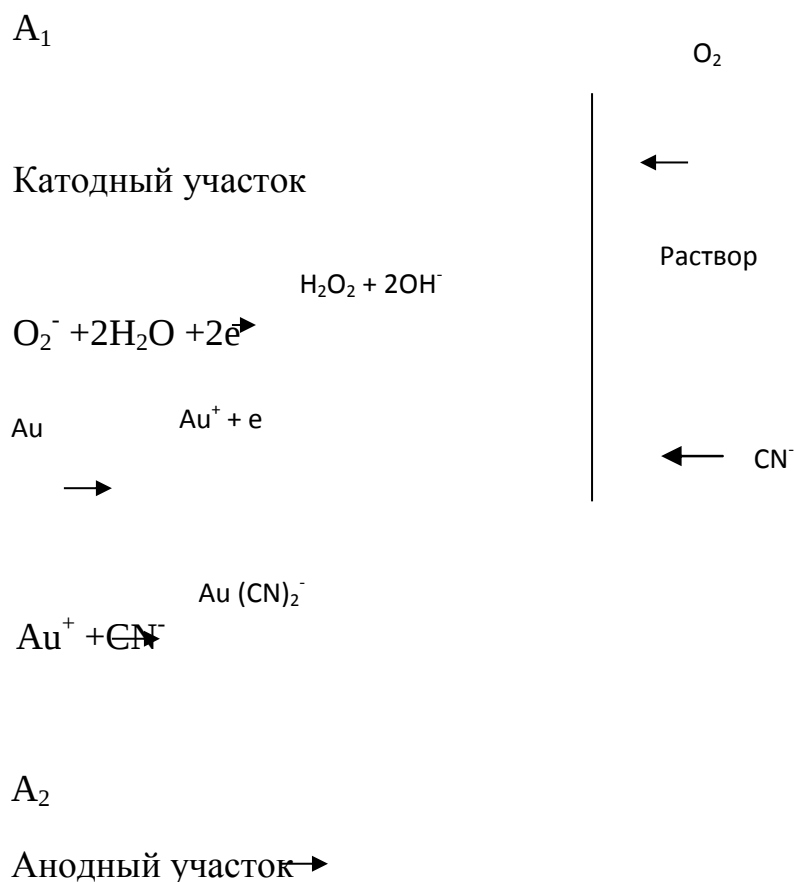


Схема Хабаша объясняет механизм электрохимического растворения золота в цианистом растворе [25]. По этой схеме анодный процесс выражается формулами:



Катодный процесс растворения золота описывается формулами:



Согласно закону Фика, для этих реакций можно вывести уравнения:

$$d(\text{O}_2) / dt = [D_{\text{O}_2} / \delta] A_1 \{[\text{O}_2] - [\text{O}_2]_n\},$$

$$d(\text{CN}^-) / dt = [D_{\text{CN}^-} / \delta] A_2 \{[\text{CN}^-] - [\text{CN}^-]_n\},$$

где - $d(\text{O}_2) / dt$ и $d(\text{CN}^-) / dt$ — скорости диффузии ионов CN^- и молекул растворенного кислорода, моль/с,

D_{CN^-} и D_{O_2} — коэффициенты диффузии цианида и растворенного кислорода соответственно, $\text{см}^2 \times \text{сек}^{-1}$;

$[\text{CN}^-]$ и $[\text{O}_2]$ — объемные концентрации ионов CN^- и растворенного кислорода соответственно, моль/мл;

$[\text{CN}^-]_n$ и $[\text{O}_2]_n$ — концентрация ионов CN^- и растворенного кислорода на поверхности раздела фаз соответственно, моль/мл;

A_1 и A_2 — площади анодных и катодных участков соответственно, см^2 ;

δ — толщина диффузионного слоя, см.

Химическая реакция на поверхности металла протекает значительно быстрее, чем диффузия ионов цианида и молекул растворенного кислорода

через неподвижный слой. Поэтому следует считать, что цианид и кислород расходуются сразу же, как только достигают поверхности металла. Таким образом $[O_2]_n = 0$ и $[CN^-]_n = 0$. Точнее $[O_2]_n \ll [O_2]$ и $[CN^-]_n \ll [CN^-]$. Тогда вследствие разной скорости диффузии ионов CN и молекул O_2 относительно малой величиной может быть поверхностная концентрация лишь одного из компонентов, но не обоих сразу (берется скорость диффузии которая меньше):

Тогда:

$$d(O_2) / dt = [D_{O_2} / \delta] A_1 [O_2] \text{ и } d(CN^-) / dt = [D_{CN^-} / \delta] A_2 [CN^-].$$

Скорость растворения золота вдвое больше скорости потребления кислорода и вдвое меньше скорости расхода цианида. Поэтому скорость растворения

$$W = 2d(O_2) / dt = 2(D_{O_2} / \delta) \times A_1 [O_2] = [1/2 D_{CN^-} / \delta] A_2 [CN^-].$$

Отсюда следует, что при установившемся режиме

$$2(D_{O_2} / \delta) \times A_1 [O_2] = 1/2 D_{CN^-} / \delta] A_2 [CN^-]$$

Но так как общая поверхность металла A , находящаяся в контакте с цианистым раствором, равна сумме A_1 и A_2 , то

$$W = (2AD_{CN^-} - D_{O_2}[CN^-] [O_2]) / \delta \{ [D_{CN^-}] + 4 D_{O_2}[O_2] \}$$

При низких концентрациях цианида первый член знаменателя много меньше второго, поэтому

$$W = 1/2(A D_{CN^-} / \delta) [CN^-] = K_1 [CN^-]$$

Последнее выражение показывает, что при низких концентрациях цианида скорость растворения золота зависит от концентрации цианида, что совпадает с экспериментальными данными.

Аналогично при высоких концентрациях цианида второй член знаменателя много меньше первого, поэтому

$$W = 1/2(AD_{O_2}/\delta)[O_2] = K_2 [O_2]$$

При высоких концентрациях цианида скорость растворения зависит только от концентрации кислорода, что также совпадает с экспериментальными данными.

Если $D_{CN^-} = 4 D_{O_2}$, т.е. $[CN^-]/[O_2] = 4 D_{O_2}/D_{CN^-}$, то скорость растворения достигнет предельной величины.

Если принять $D_0 = 2,76 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \times \text{сек}^{-1}$ и $D(KCN) = 1,83 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \times \text{сек}^{-1}$, то $D_0/D_{CN^-} = 1,5$. Следовательно, предельная скорость растворения при $[CN^-]/[O_2]$ должна быть равна 6. Экспериментально найденные величины лежат в пределах значений 4,6-7,4, что хорошо согласуется с теоретическим прогнозом (табл. 4.7).

Так как при комнатной температуре и атмосферном давлении растворимость кислорода в воде составляет 8,2 мг/л (или $0,27 \times 10^{-3}$ моль/л), то предельная скорость растворения золота в этих условиях должна быть равной 0,1 %.

Таблица 4.7.

Влияние температуры на содержание в растворе кислорода и цианида

Металл	Т,°С	Давление	Конц. O_2 в растворе * 10^3 , мол/л	Конц. CN в раств., * 10^3 , мол/л	Отношение концентраций цианида и кислорода при
Золото	25	1,00	1,28	6,0	4,69
	25	0,21	0,27	1,3	4,85
	35	1,00	1,10	5,1	4,62
	25	1,00	1,28	8,8	6,80

	25	0,321	0,27	1,7	6,30
Серебр	24	7,48	9,55	56,0	5,85
	24	3,40	4,35	25,0	5,75
	35	2,70	2,96	22,0	7,40
	25	1,00	1,28	9,4	7,35
	35	1,00	1,10	8,1	7,35
	25	0,21	0,27	2,0	7,40

Практически ни концентрация растворенного кислорода (степень аэрации раствора), ни концентрация свободного цианида не имеют в отдельности существенного значения. Важно лишь соотношение этих концентраций. Поэтому при недостатке в растворе свободного цианида повышение интенсивности аэрации не даст ожидаемого ускорения процесса. И, наоборот, при низкой концентрации кислорода окажется бесполезным избыток цианида. Следовательно, концентрация свободного цианида и растворенного кислорода следует регулировать таким образом, чтобы их молярное отношение равнялось бы шести.

КОНВЕКТИВНО-ДИФФУЗИОННАЯ ТЕОРИЯ СКОРОСТИ ЦИАНИРОВАНИЯ была развита В.Г. Левичем. Она стала приложимой к процессам растворения металлов, протекающим в диффузионной области. По Левичу скорость растворения металла пропорциональна корню квадратному из величин угловой скорости движения жидкости вблизи растворяемого образца при ее ламинарном движении [29].

Согласно закону Фика, количество вещества dn , диффундирующего за время dt в направлении от более высоких концентраций к более низким через сечение S , пропорционально падению концентрации в направлении диффузии — dc/dx , коэффициенту диффузии — D площади сечения S :

$$dn = DS(dc/dx) * dt \quad (4.9)$$

D — называют коэффициентом диффузии растворенного вещества; он показывает количество вещества, которое проходит в единицу времени через сечение 1 см^2 , если падение концентрации равно 1. Отсюда размерность коэффициента — $\text{см}^2/\text{сек}$. Он зависит от рода диффундирующего вещества и

среды, в которой протекает диффузия, от температуры и в меньшей степени от концентрации реагента как на внешней, так и на внутренней поверхности диффузионного слоя.

dc/dx — называют градиентом концентрации.

Так как концентрация вещества уменьшается по направлению диффузионного потока, то градиент концентрации имеет отрицательное значение.

Если установился стационарный диффузионный процесс и градиент концентрации постоянный, то производную можно заменить отношением $(C_1 - C_2)/p$, где p — толщина диффузионного слоя, через который идет диффузия, а C_1 и C_2 — концентрации по обеим сторонам слоя.

Рудный материал часто имеет внутренние поры, поэтому иногда вместо толщины диффузионного слоя δ используют величину суммарного сопротивления диффузии p .

В этом случае скорость диффузии приобретает вид:

$$dn/dt = (DS/dp)(C_1 - C_2) \quad (4.10)$$

Анализ значительного экспериментального материала привел А.Н.Щукарева к установлению экспериментального закона растворения, сформулированного им так:

$$Q = KS(C_H - C) \quad (4.11)$$

где Q — количество вещества, растворяющегося в единицу времени,

S — величина поверхности растворяющегося тела,

C_H — концентрация насыщенного раствора,

C — фактическая концентрация раствора в данный момент,

K — коэффициент пропорциональности.

Дальнейшие исследования показали, что коэффициент K пропорционален коэффициенту диффузии вещества в жидкости D . Поэтому выражение для Q можно записать в виде:

$$Q = DS(C_n - C)/p \quad (4.12)$$

Последняя формула выражает содержание теории гетерогенных реакций Нернста. Сущность её заключена в протекании процесса растворения на границе раздела двух фаз, которое идет во много раз быстрее диффузии. Впоследствии выяснилось, что такая теория верна для многих гетерогенных процессов, но бывают исключения.

Согласно Нернсту, к твердой поверхности прилипает слой раствора толщиной, внутри которого концентрация растворенного вещества линейно падает от концентрации насыщения у твердой поверхности до концентрации в объеме раствора. Если скорость растворения определяется скоростью диффузии растворяемого вещества через такой переходный слой то:

$$dn/d\tau = DS(C_n - C)/\delta \quad (4.13)$$

Эту зависимость можно выразить через разность концентраций растворителя по обеим сторонам слоя жидкости, обволакивающего твердую поверхность.

Исходя из вышеизложенного, для реакции твердого вещества с веществами, находящимися в растворе, можно применить уравнение Нернста:

$$Dn/d\tau t = D^*S^*C/\delta, \quad (4.14)$$

где C — концентрация реагентов (кроме обволакивающего слоя), dn — увеличение количества продуктов реакции за время dt (которое эквивалентно уменьшению количества реагирующих веществ за это же время).

В случае определения убыли растворителя правый или левый член последнего уравнения должен быть со знаком минус.

При выводе уравнения Нернста полагали, что скорость реакции бесконечна велика по сравнению со скоростью диффузии реагентов и поэтому концентрацию реагентов непосредственно на поверхности твердого вещества приравнивали нулю и по закону Фика вместо dc/dx взяли отношение $C - 0 = C$.

По мере расходования реагента его концентрация в растворе падает, и скорость растворения извлекаемого компонента снижается. При определенной остаточной концентрации и ниже ее может начаться гидролитическое расщепление растворенных компонентов, например молибдена, железа, алюминия, урана, а некоторые компоненты просто перестают растворяться, например золото при остаточном содержании цианида натрия менее 0,3 г/л. Поэтому выщелачивание (растворение) надо проводить при избыточном содержании реагента, предупреждающем протекание вторичных процессов и на выщелачивание подавать пульпу с максимально возможной плотностью.

Массоперенос растворенного вещества проходит через диффузионный слой, толщина которого рассчитывается по специальному уравнению:

$$\delta = D^{1/3} * \mu^{1/6} \sqrt{x / N_0} \quad (4.15)$$

где: μ — вязкость среды;

x — расстояние от точки набегания жидкости до поверхности частицы;

N_0 — скорость потока, набегающего на поверхность рудной частицы.

Коэффициент диффузии уменьшается с увеличением вязкости раствора и пульпы. При кислотном выщелачивании слишком тонко измельченной руды увеличивается общая вязкость среды:

$$\mu = \mu_0 - (1 + 4,5f), \quad (4.16)$$

где: f — удельный объем тонкой шламовой фракции в измельченной руде.

Интенсивное перемешивание пульпы уменьшает толщину диффузионного слоя и, следовательно, повышает скорость выщелачивания.

Температура как таковая не входит в обобщенное уравнение диффузии, но коэффициент диффузии для частиц близких к размерам молекул зависит от температуры:

$$D = (RT/N) \cdot (1/3 \pi \mu d) \quad (4.17)$$

Где: T — температура процесса,

R — газовая постоянная,

N — число Авагадро,

d — размер частиц, μ — вязкость среды.

При неизменных μ и d повышение температуры на 10°C увеличивает скорость реакции в 1,5-2,0 раза.

Температура является важным фактором при выщелачивании, так как от нее зависит константа скорости химической реакции (уравнение Аррениуса):

$$d \lg K / dT = (A/RT^2) \quad (4.18)$$

где: A — энергия активации;

T — температура.

В большинстве случаев пульпу подогревают острым или глухим паром. При азотнокислотном выщелачивании первичных урановых минералов, молибденитсодержащих руд и другого минерального сырья с высоким содержанием сульфидной серы разогрев за счет химической реакции настолько велик, что подогрев становится ненужным. Разогретую пульпу

может выбросить из реактора. Поэтому при наличии экзотермических реакций пульпу не нагревают.

4.6.3. Физическая химия выщелачивания

Для термодинамического анализа систем водный раствор-твердое вещество используют разработанные М.Pourbaix диаграммы E_h -pH, где E_h — обратимый электродный потенциал.

$$E_1 = E^0_{(1)} - (2,3RT/F) (m/n)pH - (2,3RT/nF) \lg(a^c_C a^d_D / a^a_A a^b_B)$$

Если выбрать активности участников реакции так, чтобы последний член превратился в постоянную величину, то зависимость $E_{(1)}$ от pH изобразится прямой линией с угловым коэффициентом, равным $0,0591 m/n$ при 25°C . При $m = 0$ эта линия будет горизонтальной, а при $n = 0$ из уравнения стандартной свободной энергии можем получить величину pH:

$$pH_{(1)} = (-1/m)[(\Delta G^0_{(1)})/2,3RT + \lg(a^c_C a^d_D / a^a_A a^b_B)]$$

Рассмотрены диаграммы E_h — pH для систем Zn — H₂O, S — H₂O, Zn - S - H₂O, Fe - S - H₂O, Си - Fe - S - H₂O и приведен их анализ на основе правила фаз. Рассмотрение кинетических закономерностей процессов выщелачивания привело к разделению их на следующие типы [30]:

1) практически не протекающие, несмотря на благоприятные термодинамические условия;

2) ведущие к образованию метастабильных соединений или фаз, включая пересыщенные жидкие и твердые растворы;

3) процессы, в которых медленной стадией являются:

— гетерогенная реакция на границе фаз, например, раствор-минерал,

— превращения в твердом теле, связанные с перемещением катионов, дислокациями и дефектами решетки,

- диффузия через пористую пленку, у которой поры заполнены жидкостью,
- диффузия через слой жидкого реагента у поверхности твердой фазы,
- гомогенная реакция в растворе, характерная высокими молекулярными энергиями активации

На основе анализа получены уравнения массопереноса для процессов, протекающих в диффузионном режиме, получено уравнение для реакции гомогенного осаждения серебра из раствора водородом, протекающем в кинетическом режиме.

4.6.3.1. Цианирование

При увеличении содержания цианида натрия при прочих равных условиях возрастает скорость растворения, но это возрастание не прямо пропорционально увеличению содержания цианида. Кроме того, скорость реакции цианидов с металлами-поглотителями также возрастает. Общая растворяющая способность в отношении золота и серебра обычно уменьшается с увеличением содержания цианида натрия [27].

РАСТВОРЯЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ может быть выражена различным образом. Наиболее удовлетворительно для всех целей это можно сделать по способу Julian — Smart. Если в растворе KCN с концентрацией C за единицу времени растворяется W металла, в растворе с концентрацией C за то же время растворяется W^1 металла, то единицей растворяющей способности KCN будет $W^1 * C^1 / W * C$, а «относительная растворяющая способность» $E = W^1 / W$.

Зная относительные растворяющие способности растворов различной концентрации, можно вычислить относительное время выщелачивания, необходимое для данной руды (табл. 4.8.)

Относительную скорость растворения различных веществ определяют в растворе одной концентрации за определенный промежуток времени. Например, в 0,1% — ном растворе KCN. Относительная растворимость в весовых % в единицу времени составляет [27]:

Zn.....	100,	Ковкое железо.....	17,0;
Au.....	82,5,	FeS ₂ /Fe.....	18,0;
Ag.....	45,5,	Железо, покрытое ржавчиной....	17,0;
Pb.....	43,0,	Миснискель.....	4, 8
CuFeS ₂ ...	36,0,	Марказит.....	0,0

С физико-химической точки зрения растворимость металлов в цианистых растворах зависит от следующих факторов:

- 1) количества подвижности ионов и молекул кислорода в растворе;
- 2) разности потенциалов между двумя разнородными металлами или минералами, находящимися в контакте с раствором;
- 3) отношения поверхности к массе реагирующих частиц;
- 4) скорости относительного передвижения твердой жидкой и газообразной фаз системы;
- 5) температуры системы.

Совместное действие этих факторов ведет к отсутствию прямой пропорциональности между концентрацией NaCN и «растворяющей способностью» растворов. Против термина, «растворяющая способность» были возражения из-за его неопределенности. Однако поскольку почти неизвестны механизмы растворения золота и серебра в цианистых растворах, приходится руководствоваться эмпирическими данными. В этом случае под «растворяющей способностью» понимают максимальное количество золота и серебра, которое может быть в растворе, но в определенном растворе при известной совокупности условий.

Наиболее удовлетворительные результаты с технической и экономической стороны получают при применении разбавленных растворов, за исключением переработки сульфидных руд, в которых содержание золота и серебра значительно.

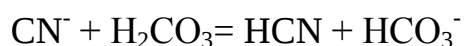
В разбавленных растворах растворяется больше молекулярного кислорода и больше подвижность ионов, чем в концентрированных. Но при растворении сульфида серебра наблюдается сильное стремление к обратной реакции. Поэтому для сульфида серебра, согласно закону действующих масс, рекомендуют работать с концентрированными растворами.

При цианировании нужно добиваться минимального расхода цианида. Потери цианида бывают двух родов: химические и механические. Химические потери вызываются побочными реакциями между другими компонентами руды и цианидом. Это уменьшает содержание свободного цианида в растворе. Такие вещества называют поглотителями. Механические потери происходят при промывке хвостов, вследствие утечки растворов и т.д.

ВЛИЯНИЕ pH. Растворение золота цианидом чувствительно к щелочности раствора (pH или содержание едкого натра). Скорость растворения золота подавляется при pH выше 12 (при 0,4 г/л NaOH в растворе). Оптимальная скорость растворения по отношению к pH часто находится около значения $\text{pH} = 10,5$, но должна определяться экспериментально для конкретных условий. Оперативный контроль pH возможен в пределах диапазона, диктуемого природой выщелачиваемого материала. Сведение к минимуму разницы в pH от мест орошения на поверхности рудного штабеля до мест его дренирования из штабеля сводит к минимуму проблемы, связанные с образованием химических осадков. Минимальные изменения pH в циркулирующем растворе могут улучшить результаты кучного выщелачивания золота.

Щелочность орошающего раствора регулируют добавлением в раствор извести или каустика. Количество и вид добавляемой щелочи определяют экспериментально в лабораторных опытах для руды конкретного состава.

В отсутствие избыточной щелочи возможно разложение цианида углекислотой:



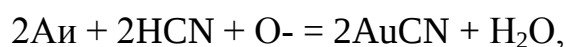
В том и в другом случае образуется нерастворяющая золото синильная кислота.

Зависимость растворимости золота и серебра от концентрации KCN приведена в таблице 4.8.

Таблица 4.8.

Наименование показателей	Содержание KCN, %									
	0,1	0,09	0,0	0,07	0,06	0,05	0,04	0,0	0,0	0,0
растворимость Au	82,5	78,5	74,0	69,2	64,0	58,0	51,5	44,0	35,0	24,0
Растворимость Ag	45,5	43,3	40,0	38,2	35,3	32,0	28,4	24,0	19,0	13,0
Единиц растворяющей	0,34	0,36	0,38	0,412	0,44	0,48	0,54	0,62	0,74	1,0
Относительная растворяющая	3,44	3,27	3,08	2,88	2,67	2,42	2,15	1,85	1,48	1,0

Вода, насыщенная газообразной синильной кислотой и кислородом, взаимодействует с золотом, образуя нерастворимую соль AuCN и перекись водорода [25]:



Высокая щелочность раствора, однако, снижает скорость растворения золота. При этом в области pH = 11-13 это снижение прямо пропорционально

величине pH [25]. Вследствие протекающего гидролиза цианистые растворы имеют щелочной характер даже в том случае, если свободную щелочь в растворы не вводят. Поэтому для обеспечения высокой скорости растворения золота и серебра величину pH цианистых растворов тщательно контролируют и на практике при последующем осаждении золота из продуктивных растворов [27]. pH поддерживают в пределах 11-12.

Вопросы для самоконтроля

1. Цианирование бедных золотосодержащих руд
2. Химические реакции и основные уравнения цианидного процесса
3. Физическая химия выщелачивания.

Практика

Задание:

Изучить Технологические схемы орошения штабеля и дренажное устройство

Система орошения штабеля беднобалансовых руд на КВ

Подача растворов орошения (маточники сорбции и ПАВ) из зумпфа растворов орошения УППР, $V=200 \text{ м}^3$, осуществляется по полиэтиленовым трубам ПНД-160Т диаметром 160 мм, в коллектор системы орошения по поверхности штабеля из полиэтиленовых труб ПНД диаметром 32 мм. Интенсивность орошения штабеля 25...30 л/(час*м²). Сбор растворов выщелачивания осуществляется в проектируемый лоток опытного штабеля и по нему в зумпф сорбции УППР, $V=60 \text{ м}^3$ с последующей переработкой на узлах сорбции и десорбции.

Приготовление рабочих растворов осуществляется в зумпфе орошения путём доукрепления маточников сорбции серной кислотой до необходимой концентрации и подачи ПАВ. Восполнение естественных потерь оборотных растворов (испарения с поверхности штабеля) производится шахтной водой.

На штабеле рабочий раствор поступает в участковый полиэтиленовый трубопровод (ПНД-160Т) диаметром 160 мм с последующей разводкой через 1,5 ... 2,0 мм по всей поверхности штабеля и его откосов через перфорированные трубки диаметром 32 мм (ПНД-32С) . Размер отверстий в оросительных трубках – составляет 4 мм, расстояние между ними – 0,5 – 0,8 м. Теплоизоляция трубопроводов выполняется матами из минеральной ваты с последующей обмоткой слоем черной полиэтиленовой пленки.

Узел приготовления рабочих растворов состоит из зумпфа объёмом 200 м² , также выполненного из кислотоупорного кирпича и футерованного полиизобутиленом. Он оснащен четырьмя парами насосов (7ХП-280/42 и АХ-150/200) , с автоматическим контролем «нижнего», «среднего» и «верхнего» уровней и рН рабочих растворов. Зумпф состоит из двух камер объёмом по 50 м³ и 150 м³ каждая. Камера №1 предназначена для приготовления растворов «закисления», камера № 2 предназначена для работы в режиме «активного» выщелачивания.

Ёмкости хранения ПАВ (железные бочки массой 200 кг каждая) завозятся на отметку + 0 м УППР КВ-2 автотранспортом. Выгрузка ёмкостей происходит при помощи электрического тельфера. Приготовление рабочего раствора ПАВ осуществляется на отметке +7,3 м УППР в контактном чане объёмом 1 м³. Декантование ПАВ из ёмкостей хранения в контактный чан осуществляется вручную с помощью пластмассовых вёдер объёмом 10 л, вода подаётся из существующего трубопровода технической воды. В процессе приготовления раствор перемешивается в течение 15 ... 20 минут электрической мешалкой. Приготовленные в контактном чане раствор с концентрацией $C_{\text{ПАВ}} = 100 \dots 120 \text{ г/дм}^3$, при помощи насоса-дозатора марки

НД2,5Б-ПС перекачивается в расходный бачок объемом 0,3 ... 0,4 м³, который располагается на отметке +7,3 м УППР КВ-2.

Из расходного бачка раствор ПАВ самотеком подается непосредственно в трубопровод маточников сорбции и далее в зумпф приготовления растворов орошения. Регулировку подачи растворов ПАВ осуществляют при помощи установленных на контактном чане и промежуточном бачке задвижек Д_у25, Р_у6. Температура хранения ПАВ должна быть не ниже 20°C.

Аппаратурная схема приготовления раствора ПАВ и подачи его в маточник узла сорбции представлена на рис. 4.25.

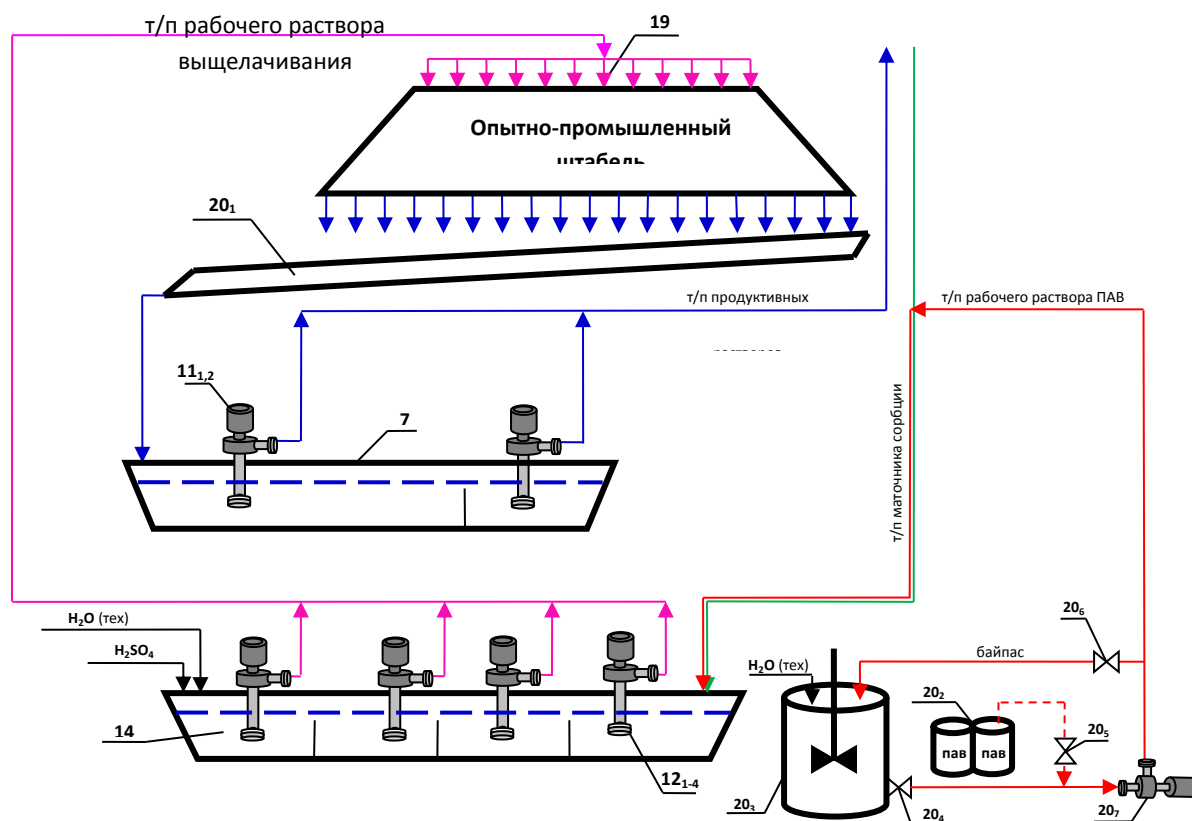


Рис. 4.25. Аппаратурная схема приготовления раствора ПАВ и подачи его в маточник узла сорбции

В целом, следует отметить, что степень извлечения урана в раствор при существующем способе укладки материала в штабеля, литологическом и гранулометрическом составе руд составляет 65...75 %, при времени выщелачивания 600...1200 суток.

Учитывая полученные результаты ОПР по кучному выщелачиванию бедного уранового сырья исходной («забойной») крупности, дальнейшее развитие данного метода переработки руд просматривается в совершенствовании и оптимизации процессов рудоподготовки для КВ (снижение крупности обрабатываемого материала, выбор способа формирования штабеля) и разработке эффективных способов интенсификации процесса.

Наиболее простыми методами интенсификации КВ являются механические способы воздействия на обрабатываемую рудную массу. Один из широко распространенных - принудительное рыхление выщелачиваемого штабеля (отвала). Известно несколько методов проведения данной операции: поверхностное воздействие рыхлителем или бульдозером, взрывание размещенных в рудной массе зарядов ВВ, частичное обрушение или выпуск рудной массы из нижних слоев штабеля (при использовании специально подготовленного основания), шевеление штабеля с помощью специальных пневматических устройств.

Без дополнительного рыхления и перемешивания, обрабатываемой методом КВ рудной массы, процесс извлечения металла проходит не равномерно. Причем верхние слои штабеля выщелачиваются значительно интенсивнее и более полно, чем нижние. Данный факт объясняется их постоянным контактом со свежими растворами орошения, имеющими относительно высокие концентрации реагента, которые снижаются по мере прохождения растворов через слои штабеля. В практике эксплуатации КВ производились попытки интенсификации процесса путем сталкивания

верхних слоев отработанной рудной массы со штабеля бульдозером с последующим рыхлением обнажаемой поверхности.

*Рациональная технологическая схема орошения
алюмосиликатных руд*

Одной из важных задач процесса орошения КВ алюмосиликатных руд является совершенствование системы растворооборота. Для решения данной задачи предлагается схема выщелачивания горнорудной массы с рециркуляцией продуктивных растворов на дорабатываемом штабеле [7]. Данная схема предполагает одновременное выщелачивание двух штабелей: частично выщелоченного (до 40 ... 50 %) и вновь сформированного (рис.4.26) [8]. Основное отличие данной схемы от прямоточной заключается в том, что определенная часть продуктивного раствора дорабатываемого штабеля находится в системе рециркуляции. Режим выщелачивания непрерывный, инфильтрационный. Система орошения – перфорированные трубки $\varnothing = 32$ мм с отверстиями $\varnothing = 3...5$ мм

На начальном этапе выщелачивания для вновь сформированного штабеля проводится «закисление» рудной массы. При «закислении» руды в растворах орошения поддерживается концентрация серной кислоты 25...30 г/дм³. Продолжительность стадии «закисления» – определяется достижением в продуктивном растворе $pH = 2,5...3,0$ (около 10...12 суток).

Затем штабель переводится в режим «активного» выщелачивания с одновременным орошением дорабатываемого штабеля.

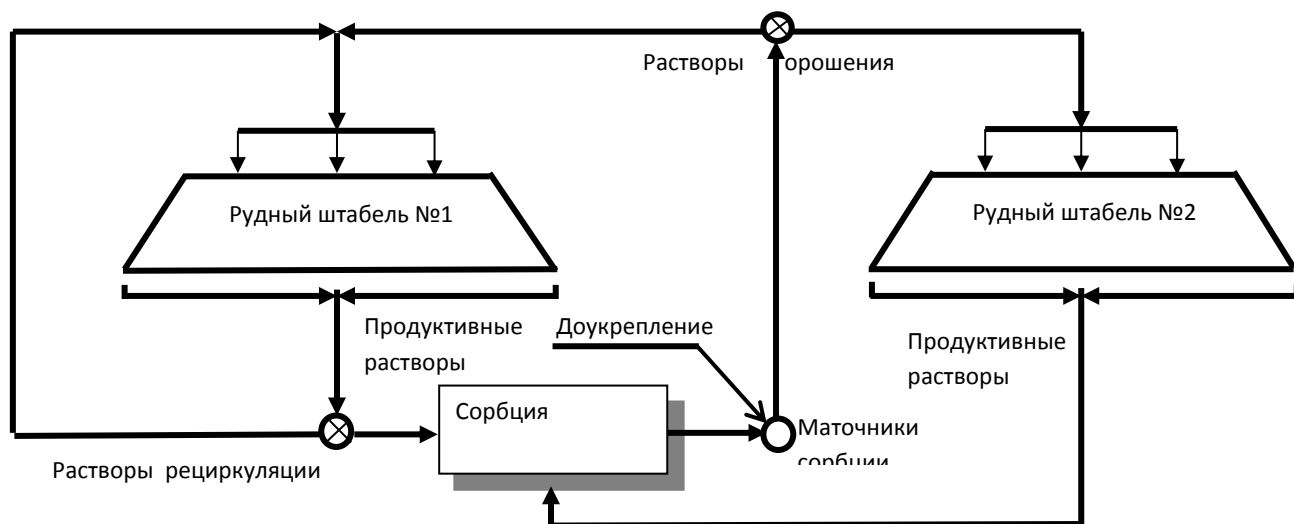


Рис. 4.26. Схема одновременной обработки штабелей КВ с рециркуляцией продуктивных растворов на дорабатываемом штабеле

При «активном» выщелачивании содержание серной кислоты в растворе орошения штабеля поддерживается на уровне $3...5 \text{ г/дм}^3$. На дорабатываемом штабеле ее концентрация снижается до $1...3 \text{ г/дм}^3$ за счет подачи на отвал, помимо подкисленных маточников сорбции, части продуктивных растворов (растворов рециркуляции). При этом длительность периода «доработки» ограничивается достижением регламентируемой степени извлечения.

Получаемые продуктивные растворы с каждого штабеля собираются самотеком по лоткам в отдельные приемные зумпфы, затем объединяются и направляются на сорбционную переработку, при этом часть растворов дорабатываемого штабеля (из соответствующего зумпфа) по отдельной линии возвращается на его орошение [8].

В итоге в одновременную переработку вовлекается весь объем рудной массы штабеля № 1, что приведет к увеличению выпуска готовой продукции с данного штабеля.

Таким образом, исходя из полученных данных, следует, что схема рециркуляции растворов через штабель КВ, находящийся в режиме «доработки», эффективна и способствует увеличению производительности участка КВ.

Система сбора продуктивных растворов КВ

Для сбора продуктивных растворов предусматривается сооружение сборного коллектора основания площадки КВ. Сборный коллектор для приема продуктивных растворов состоит из лотка и раствороотводной канавы, которая соединится с существующим желобом.

Растворосборный лоток опытного штабеля шириной 1,5 м располагается под обрез основания штабеля. Он выполняется в виде канавы трапецевидного сечения и выходящей из него в промежуточную емкость трубы диаметром 300 мм в защитном слое экрана из суглинка слоем 0,7 м на глубину 500 мм вдоль нижнего по отметке защитного вала на расстоянии ≥ 4000 мм от ближнего к лотку основания откоса штабеля.

Дно лотка имеет дополнительный экран из двух слоёв пленки с защитным слоем суглинка 0,5 м. Его откосы со стороны штабеля выстилаются каменной наброской, щебенкой диаметром 70...100 мм слоем 200 мм, с боковых сторон – суглинком.

Экранирование лотка производится в следующей последовательности:

- выемка песков основания глубиной не менее 0,6м и формирование песчаного брусстера с помощью механизированных средств;
- выравнивание дна и бортов брусстера с уклоном не менее $i=0,03$ в сторону раствороотводной канавы;
- укладка и сваривание полиэтиленовой пленки в два слоя по дну и бортам лотка с последующим её закреплением;

- перекрытие лотка деревянным настилом.

Лоток продуктивного раствора с кучи входит в приёмный резервуар продуктивных растворов.

Узел приёма продуктивных растворов состоит из зумпфа объёмом 60 м³, выполненного из кислотоупорного кирпича и футерованного полиизобутиленом, двух вертикальных насосов марки 7ХП-280/42 с автоматическим контролем «нижнего», «среднего» и «верхнего» уровней продуктивных растворов.

Производство работ по устройству дренажной канавы осуществляют в той же последовательности, как описано выше для лотка.

4.4. Технологическая схема выщелачивания бедного по содержанию урана сырья

Технологическая схема подземного блочного выщелачивания

На основе опыта, накопленного ОАО «ППГХО» по отработке запасов методом БПВ и результатов опытно-промышленных работ, выполненных в 2013-2015 гг. по отработке запасов блока 1-507 были получены следующие технологические показатели выщелачивания урановых руд:

- извлечение урана из замагазинированной руды – 70 %;
- цикл выщелачивания при режиме работы 365 дней в году – 550 дней;
- съём продуктивных растворов – 6,0 м³/т;
- интенсивность орошения - до 60 л/(м²*час);
- удельный расход кислоты на 1 кг извлекаемого урана - 130 кг на 1 т горнорудной массы;
- весовая влажность руд в естественном залегании – 3 %;
- максимально-молекулярная влажность – 3 %;

- гравитационная влагоемкость – 0,045 %;
- объемная масса замагазинированной руды – 2,0 т/м³;
- объем блока замагазинированной руды - 53,241 тыс. м³;
- средняя высота блока замагазинированной руды – 36,8 м;
- время промывки выведенного из эксплуатации блока – 40 суток;
- интенсивность орошения промывки – 6 л/(м² час);
- удельный расход соды – до 0,03 кг на 1 т выщелачиваемой горнорудной массы;
- исходное содержание урана в выщелачиваемой горнорудной массе – 0,066 %;
- остаточное содержание урана в выщелоченной руде – 0,015 %;
- проектные потери технологических растворов – 2-3 % от объема всех рабочих растворов.

Технологическая схема ПВ на опытно-промышленном участке представлена на рис. 4.27 и включает следующие этапы:

1) этап. Рудоподготовка включает отбойку и магазинирование руды, формирование оросительного и дренажного горизонтов, монтаж систем орошения и сбора растворов.

2) этап. Процесс выщелачивания, состоящий из ряда последовательно выполняемых циклов.

ЗАМАГАЗИНИРОВАННАЯ ГОРНОРУДНАЯ МАССА

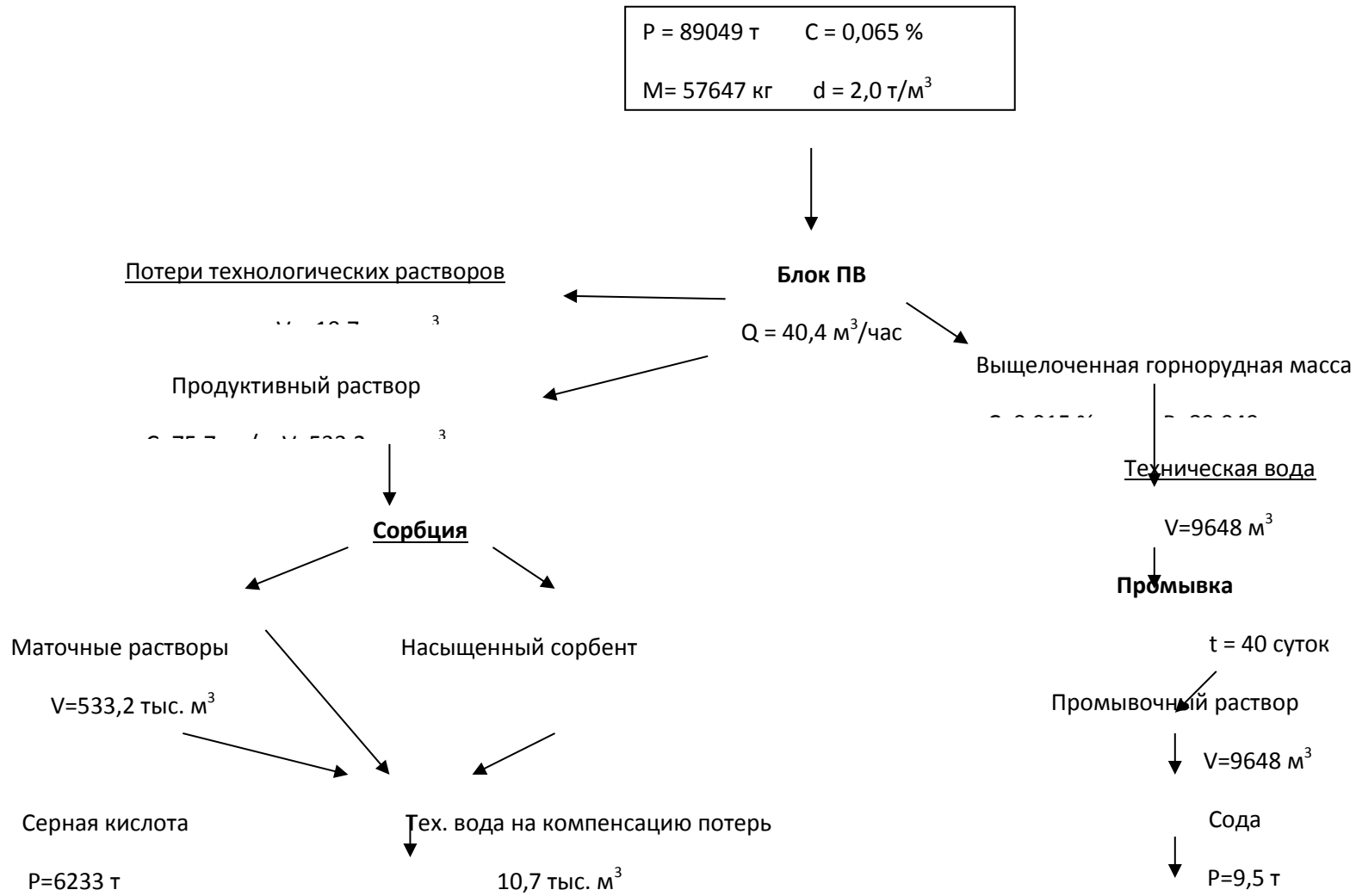


Рис. 4.27. Технологическая схема ПВ блока 1-507

Первый цикл – влагонасыщение замагазинированной в блоке руды.

Удельный объем жидкости для влагонасыщения определяется по формуле:

$$W_{\text{вн}} = (W_{\text{м}} - W_{\text{о}}) + W_{\text{г}} = (0,03 - 0,03) + 0,045 = 0,045 \text{ д.ед./т.}$$

где: $W_{\text{вн}}$ - удельный объем жидкости на влагонасыщения, д. ед; $W_{\text{м}}$ – максимально-молекулярная влагоемкость, 0,03 д. ед.; $W_{\text{о}}$ – естественная влажность, 0,03 д. ед.; $W_{\text{г}}$ – гравитационная влагоемкость, 0,045 д. ед.

Объем жидкости на влагонасыщение замагазинированной руды рассчитывается по формуле:

$$V_{\text{вн}} = P * W_{\text{вн}} = 89949 * 0.045 = 4007 \text{ м}^3$$

где P - масса замагазинированной руды в блоке, 89,049 тыс. т.

Объем жидкости на молекулярное влагонасыщение - влага не способная к дренированию из блока замагазинированной руды за счет молекулярных сил и капиллярных эффектов:

$$W_{\text{м}} = P * (W - W_{\text{вн}}) = 89049 * (0,03 - 0,03) = 0$$

где W - весовая влажность руд в естественном залегании, 0,03 д. ед.

Объем гравитационной жидкости - влага способная к полному дренированию из блока замагазинированной руды и необходимая для создания инфильтрационного (безнапорного) потока внем:

$$V_{\text{г}} = P * W_{\text{г}} = 89049 * 0,045 = 4007 \text{ м}^3.$$

Продолжительность цикла влагонасыщения зависит от геометрических параметров блока и интенсивности орошения. Завершение цикла влагонасыщения наступает с выравниванием расходов подаваемых на орошение блока и дренируемых из него.

Второй цикл – выщелачивание урана из замагазинированной руды.

Время выщелачивания, необходимое для достижения заданного извлечения урана из замагазинированной руды составляет 550 суток. Средняя концентрация серной кислоты 7 г/л насыщенный, в процессе инфильтрации рабочих растворов через руду, ураном раствор собирается в основании блока и отводится на технологическую установку для дальнейшей переработки. Растворы после сорбции (маточные растворы) доукрепляются серной кислотой и возвращаются в виде рабочих растворов в блок. Завершение цикла выщелачивания контролируется достижением заданного уровня извлечения – 70 %.

Расчет параметров выщелачивания приведен в таблице 4.7.

Таблица 4.7 - Основные параметры выщелачивания блока 1-507

Концентрация серн. кисл., г/л	Расход серн. кисл., всего, кг/т	Запасы руды, т	Кол-во кисл. всего, кг	Время выщ, сут	Расход кисл. в сут, кг	Кол-во рабочих р-ров, всего, л
1	2	3	4	5	6	7
7	70	89049	6233430	550	11333,5	543864

Расчет количества единичных источников орошения приведен в таблице 4.8.

Таблица 4.8 - Расчет количества единичных источников орошения

Площадь блок, м2	Параметр рассеивания, м	Кол-во ед. ист., шт
------------------	-------------------------	---------------------

1	2	3
1675	3,0*	558

* Экспериментально определенный параметр рассеивания раствора в раздробленной руде, $\alpha = 25 - 60 \text{ м}^{-1}$ при ПВ.

С целью поддержания концентраций урана в продуктивных растворах на относительно высоком уровне рекомендуется периодическое выстаивание и орошения блока. Рекомендуется также разработка специальных мероприятий по применению физических (встряхивание) для предотвращения образования каналов движения растворов в орошаемой руде и химических веществ (ПАВ) для лучшего смачивания поверхности выщелачиваемой руды.

Цикл выщелачивания завершается при снижении содержания урана в продуктивном растворе менее 10 мг/л.

3) *этап*. Нейтрализация выщелоченной горнорудной массы.

После выщелачивания в поровой влаге горнорудной массы сохраняется повышенная кислотность ($\text{PH} = 2$ и более), химический состав поровой влаги аналогичен составу продуктивных растворов, приведенному в табл. 4.9 с более низким содержанием урана.

Предлагаемая схема нейтрализации: промывка технической водой выведенного из эксплуатации блока ПВ в течение 40 суток с интенсивностью орошения 6 л/(м²*час), обезвреживание содой промывочного раствора, сброс в шахтные воды для повторного использования. Химический состав обезвреженного раствора прогнозируется идентичным шахтной воде.

Таблица 4.9 – Солевой состав продуктивных растворов

Содержание компонентов, мг/л											
U	Mo	NO ₃	SO ₄	CO ₃	Mg	Al	P	Si	Fe(II)	Fe(III)	F

119	3,1	81,8	3540	246	31	1030	98	11	1010	1790	1400
-----	-----	------	------	-----	----	------	----	----	------	------	------

Принципиальная схема транспортирования рабочих и продуктивных растворов, орошения и промывка блока ПВ, нейтрализации стоков представлена на рис. 4.28, которая будет уточняться по мере проведения опытно-промышленных работ.

Приготовление рабочих растворов предусматривается в растворосборнике емкостью 75 м³, расположенной на поверхности на борту карьера «Тулукуй» в здании геотехнологической установки. В растворосборник поступает техническая вода и концентрированная серная кислота.

Готовые рабочие растворы транспортируются с помощью создания геометрического напора за счет превышения уровня растворосборника над поверхностью (или при необходимости с помощью электронасосов типа Х100-80-160К (1 в работе, 1 в резерве)) по полиэтиленовой трубе ПНД 160-9,5 SDR 17(1,0 МПа), проложенной по поверхности до карьера, и далее по трубе ПНД 160-11,8 SDR 13,6 (1,25 МПа) с установкой трех гасителей напора типа РДВ проложенной по съезду до дна карьера, и далее распределяются по полиэтиленовым трубам ПНД 90×5,1С, ПНД 50×2,9С и ПНД 25×12,8С по оросительной сети блока. Концы труб завариваются, трубы перфорируются отверстиями 2-3 мм через 2 м. Давление рабочих растворов в оросительной системе принимается более 1 атм. (кгс/см²).

Регулирование подачи рабочих растворов предусматривается с помощью задвижек на магистральном трубопроводе.

Продуктивные растворы собираются на отметках днища камеры-магазина в отперемыченные выработки, из которых самотеком за счет разности высот по полиэтиленовым трубам ПНД 160-9,5 SDR 17(1,0 МПа) проложенным в транспортно-дренажном уклоне и штреке 1-501 поступают в

растворосборник насосной камеры ПВ продуктивных растворов V горизонта емкостью 280 м³.

Продуктивные растворы из растворосборника насосной станции ПВ насосом ЦНСК 105-392 по бесшовной горячедеформированной трубе из коррозионно-стойкой стали 12X18H10T (ГОСТ 9940-81) диаметром d=133 мм с толщиной стенки $\delta=6$ мм проложенной по скважине, выдаются на поверхность для переработки на геотехнологической установке.

Транспортирование продуктивных растворов от скважины до геотехнологической установки производится по полиэтиленовым трубам ПНД 160-9,5 SDR 17(1,0 МПа).

Промывка блока после завершения процесса выщелачивания производится технической водой по той же схеме, что и орошение блока.

Загрязненная промывочная вода из-под блока ПВ по блоковым трубопроводам направляется самотеком в магистральный трубопровод гор. + 482 м в камеру узла нейтрализации. После нейтрализации растворы поступают в зумпф шахты бр и выдаются на поверхность. Для приготовления нейтрализующего раствора предусмотрено использование циклического растворосмесителя типа СО46Б, а для удаления осадка из камеры узла нейтрализации скреперная лебедка 10ЛС-2СМА.

Все растворосборники участковой и основной насосных станций продуктивных растворов оборудуются уровнями для отключения насосов. Управление насосными станциями и наблюдение за их работой осуществляется с пульта управления, расположенного в камере обслуживающего персонала.

Трубопроводы и арматура (задвижки, обратные клапаны, фланцы) в камерах насосных установок предусматриваются из коррозионностойкой стали 12X18H10T.

Переработка растворов выщелачивания замагазинированной руды заключается в сорбционном извлечении урана их продуктивных растворов на смолу и доукреплении маточных растворов, возвращаемых на выщелачивание, серной кислотой.

Технологические параметры процесса, принятые на основании Технического задания и исходных данных, утвержденных ОАО «ППГХО», и опыта работы сорбционных установок отрасли:

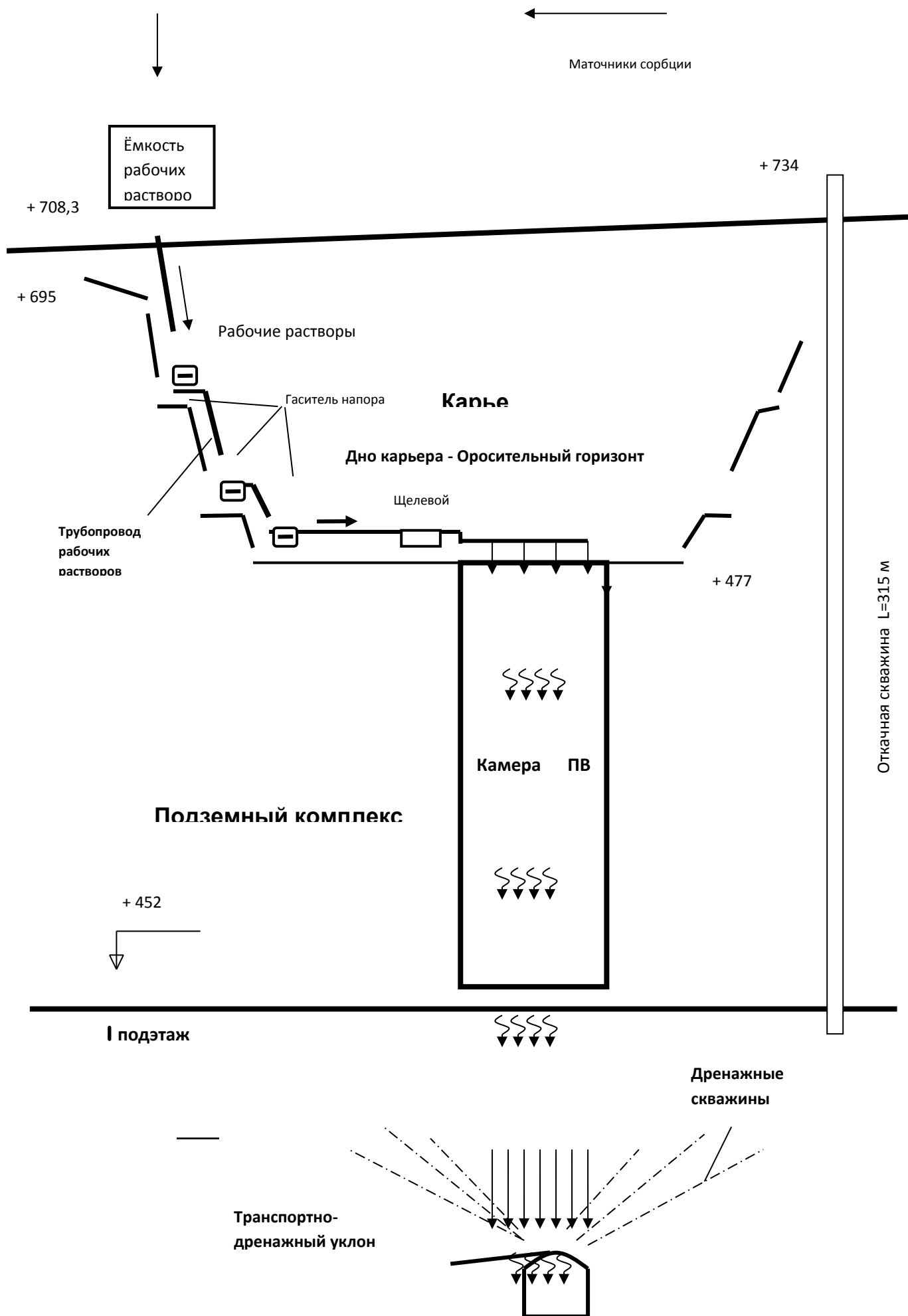
- линейная скорость растворов на сорбции - 50 м/час;
- время сорбции - 22 часа;
- сорбент – анионообменная смола фирмы «Purolite» (макропористая) А500 И/2788, крупность 0,6-1,6 мм, удельный объем набухшего ионита – 3,17; обменная емкость 19-22 (ср. 20) кг/м³; расход 0,05 кг/кг урана;
- расход серной кислоты - 60 кг/кг урана.

Переработка насыщенной смолы ПВ производится НПО существующей на ГМЗ ОАО «ППГХО» технологии, включающей ее регенерацию, экстракционную перечистку и прокаливание урансодержащих продуктов до закись-окиси урана.

Переработка продуктивных растворов

Руда поступающая из камеры-магазина укладывается в штабели на дне карьера «Тулукуевский» и после додрабливания до класса – 50 мм подвергается кучному выщелачиванию.





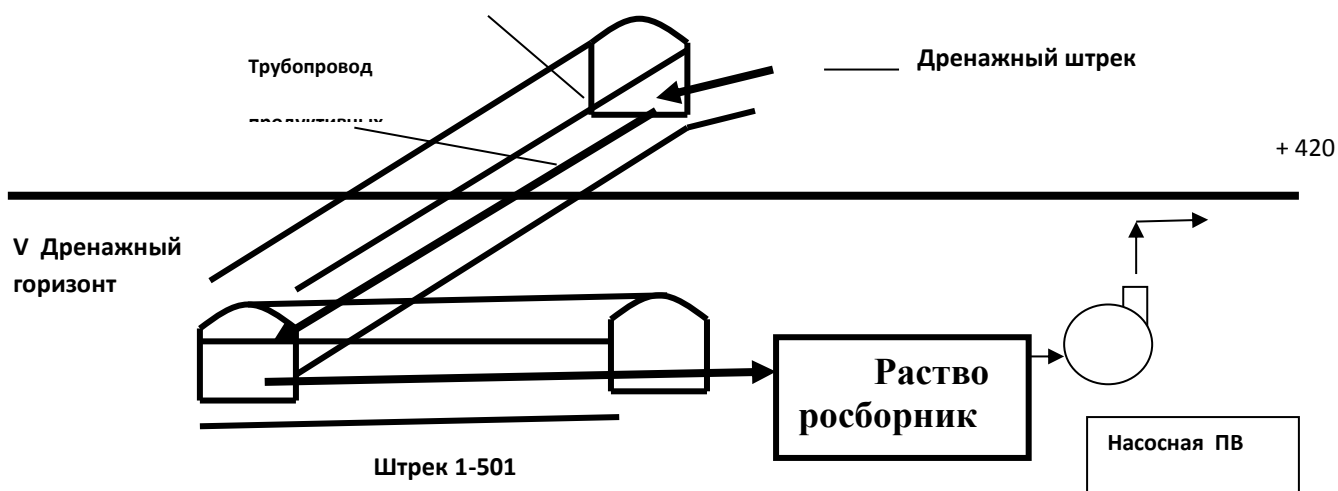


Рис. 4.28. Принципиальная технологическая схема орошения камеры и сбора продуктивных растворов блока 1-507

В качестве аппаратов для сорбции из продуктивных растворов приняты напорные колонны диаметром 1,2 м и высотой рабочего слоя 6 м, вместимостью 7,5 м³ ионообменной смолы. В начальный период эксплуатации скорость переработки 41 м³/час, при полном развитии 98 м³/час. Предусматривается установка 2-х колонн с условием заполнения смолой 1 аппарата при пуске. Фактическая линейная скорость растворов через колонны составит 36-43 м/час, а время сорбции (насыщения смолы в рабочем слое) при потоке смолы 9,58 м/час превысит 23 часа.

Для расходного склада серной кислоты выбраны 2 горизонтальных резервуара емкостью по 25 м³, обеспечивающие 3-х суточный запас реагента с учетом его доставки в автомашинах емкостью 6,5 – 14 м³ каждая.

Основной конструкционный материал оборудования сорбционной установки - сталь марки 12*18Н10Т, резервуаров для концентрированной серной кислоты – сталь марки 09Г2С.

Учитывая условия работы (агрессивность среды, недопустимость протекания и сложность проведения монтажных работ), в основном использованы трубопроводы и арматура из нержавеющей стали.

Там, где возможно, применены изделия из полимерных материалов, а также рукава резиновые напорно-всасывающие.

Технологические сооружения, обеспечивающие работу участка, состоят из насосной продуктивных растворов, сорбционной установки и расходного склада серной кислоты.

Расположение технологического оборудования приведено в проекте строительства геотехнологической установки (ГТУ) (черт. 4.29).

Исходные урансодержащие продуктивные растворы из сборного зумпфа объемом 500 м³ насосами перекачиваются по горным выработкам на сорбционную установку. Маточные растворы сливаются в буферную колонну и далее в зумпф рабочих растворов, где доукрепляются серной кислотой и оттуда насосами возвращаются в камеру - магазин. Исходная смола поступает на сорбционную установку в специальных контейнерах, вставленных в стандартные вагонетки ВГ-4М.

С помощью вакуумной системы, включающей ресивер, ловушку, и вакуум-насосы, эта смола из контейнера при одновременном разбавлении водой или обедненным раствором выгружается в ресивер и затем эрлифтом в буферную колонну.



Рис. 4.29. Схема расположения оборудования ГТУ

Из нее смола индивидуальными эрлифтами с воздухоотделителями дозируется в сорбционные колонны. Насыщенная ураном смола периодически выгружается из нижней зоны колонн в освободившийся от бедной смолы контейнер с одновременным вакуумным удалением из него жидкости. Вагонетка с заполненным контейнером доставляется на погрузочную эстакаду, где разгружается в автомашины и отвозятся на ГМЗ для регенерации находящейся в них смолы. Освободившиеся контейнеры заполняются отрегенированной смолой и возвращаются на ГТУ.

Концентрированная серная кислота доставляется автомашинами-кислотовозами со склада кислот ГМЗ и сливается в специальные резервуары,

из которых дозировочными насосами перекачиваются резервуар приготовления рабочих растворов.

Проливы и продукты гидроуборки ГТУ нейтрализуются содой и сбрасываются в резервуар приготовления рабочих растворов.

Расходный склад серной кислоты включает поддон с 2-мя резервуарами, отапливаемую насосную размером 3*6 м и бытовой блок-контейнер.

Взаимное расположение склада кислот и насосной должно обеспечивать минимальную длину трубопровода, который теплоизолируется для предотвращения замерзания в зимнее время года.

Все производственные помещения по взрывоопасной и пожарной опасности согласно НПБ 105-95 относятся к категории «Д», а по «Правилам устройства электроустановок» (ПЭУ) не содержат взрыва и пожароопасных зон.

Трудящиеся, выполняющие основные и обслуживающие работы по переработке растворов и обеспечению подачи серной кислоты, входят в штат опытно-промышленного участка ПВ. В соответствии с территориальным разделением производственного процесса, видом и количеством рабочих мест предусматривается следующая численность и профессионально-квалификационный состав:

- один инженер-технолог;
- два аппаратчика-гидрометаллурга 4-5 разряда в смену;
- один машинист насосных установок 4 разряда в смену;
- один электрослесарь дежурный 4 разряда в смену.

Контроль технологического процесса выщелачивания

Учитывая значительную инерционность процесса ПВ, принята упрощенная система контроля и опробования. Она включает периодический ручной отбор проб, измерение одного из важнейших параметров – pH на месте и передачу проб для выполнения определений всех контролируемых параметров в ЦНИЛ ОАО «ППГХО».

Технические данные по проботбору и аналитическим работам приведены в таблице 4.10.

Таблица 4.10 – Технические данные по пробоотбору

Наименование опробуемого продукта и место отбора	Частота отбора	Вид пробы	Объем пробы, мл		Кол-во, шт/год	Определяемые компоненты	Место определения
1. Продуктивный раствор перед колонной	3 раза в смену	<u>Разовая</u> среднесуточная	250	- 250	3285	pH	аппаратчик
2. Маточный раствор после колонны	1 раз в смену	Разовая	250	250	2190	Уран	ЦНИЛ
3. Насыщенная смола из каждого контейнера	10-12 раз в сутки	<u>Среднесуточная</u> Недельная из среднесуточных	40	400- 480 280	365 52	Уран Mo, Si, NO ₃ , механическая прочность, гран. состав	ЦНИЛ
4. Рабочий раствор в зумпфе после подкисления	3 раза в смену	разовая	250	250	3285	pH	аппаратчик
		среднесуточная		250	365	уран	ЦНИЛ
		Недельная из среднесуточных		250	52	Mo, Si	ЦНИЛ
5. Бедная смола из каждого	10-12 раз в	Среднесуточная	40	400- 480	365	уран	ЦНИЛ

контейнера	сутки	Недельная из среднесуточных		280	52	Mo, Si, NO ₃ , механическая прочность, гран. состав	ЦНИЛ
------------	-------	--------------------------------	--	-----	----	---	------