

ЛЕКЦИЯ
СОСТАВИТЬ КОНСПЕКТ ЛЕКЦИИ В ТЕТРАДЕ!!!
Фото загрузить в личный кабинет студента одним файлом.
ТЕМА 6. ОСНОВЫ ПРОЦЕССА СОРБЦИОННОГО
ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

6.1 Сущность процесса сорбционного выщелачивания

До 70-х гг. 20 го века растворенное золото после цианирования пульпы извлекали в готовую продукцию путем отделения золотосодержащих цианистых растворов от твердой фазы фильтрацией и последующим его осаждением из растворов цинковой пылью в шламы. Этот процесс применялся много лет, был хорошо изучен и освоен, но имел ряд существенных *недостатков*.

В конце 60-х годов был разработан новый, более совершенный, процесс извлечения золота из руд и концентратов с применением синтетических ионообменных смол, а позднее - с использованием активированных углей. Новый процесс получил название **сорбционное выщелачивание** или **сорбционное цианирование**.

Сущность процесса сорбционного цианирования заключается в том, что в контакт с ионообменной смолой или активированным углем приводится цианистая пульпа. Растворяясь в цианистом растворе, золото и серебро переходят в жидкую фазу пульпы в виде цианистых комплексных анионов и одновременно сорбируются ионитом или активным углем. Таким образом, мы имеем здесь совмещение во времени операций выщелачивания и сорбции. За рубежом процесс выщелачивания с применением ионита называется **«смола в пульпе»**, с применением активированного угля – **«уголь в пульпе»**.

После сорбционного выщелачивания сорбент отделяют на грохоте, а обеззолоченную пульпу направляют на операцию обезвреживания вредных цианидов, после чего складировуют в хвостохранилище.

Достоинства сорбции:

1. Из технологической схемы переработки руды полностью исключаются громоздкие и трудоемкие операции фильтрации и промывки пульпы после цианирования.
2. Сорбционное цианирование во многих случаях обеспечивает более высокое извлечение золота.
3. В присутствии сорбента процесс растворения золота протекает заметно быстрее по сравнению с обычным цианированием, что обусловлено, с одной стороны – частичной сорбцией вредных примесей, тормозящих растворение золота, а с другой - при сорбционном цианировании имеет место сдвиг равновесия растворения золота в сторону перехода его в раствор за счет постоянного удаления ионов золота из раствора пульпы на сорбент.
4. В процессе сорбционного выщелачивания содержание золота в насыщенном сорбенте минимум в 1000 раз выше, чем в руде, что позволяет

при переработке сорбентов в отделении регенерации получать богатые золотосодержащие растворы, из которых электролизом или цементацией можно получать более высококачественную по содержанию золота готовую продукцию (от 50 до 95% Au).

5. Процесс сорбционного выщелачивания хорошо и легко осуществляется в непрерывном режиме и может быть легко автоматизирован.

Недостатки сорбции:

1. Применение синтетических ионообменных смол требует для своей регенерации более сложной технологической схемы и, соответственно, большего ассортимента реагентов. Использование для регенерации ионита кислот и щелочей вызывает необходимость применять более дорогостоящее оборудование из антикоррозионных материалов (титановых сплавов, нержавеющей сталей, полиэтиленовых труб и т.д.)

2. При использовании в качестве сорбента активированного угля необходимо применять для десорбции аппаратуру, работающую под давлением при температуре свыше 100°C. Кроме того, активный уголь имеет невысокую механическую прочность, что вызывает в процессе сорбционного цианирования повышенные потери как самого угля, так и адсорбированного на нем растворенного золота с хвостовой пульпой.

3. Наличие тиомочевины в стоках регенерации ионита оказывает отрицательное влияние на процесс обезвреживания цианида в хвостовой пульпе, в которую поступают эти стоки.

4. Из-за недостаточной селективности и емкости сорбентов (иониты, угли) из жидкой фазы пульпы извлекается не все растворенное серебро, что несколько снижает общие технико-экономические показатели процесса сорбционного выщелачивания.

Тем не менее, преимущества и достоинства процесса сорбционного цианирования по сравнению с цианисто-фильтрационной технологией оказались более весомыми, чем недостатки, что и обусловило широкое применение сорбционного процесса на большинстве золотоизвлекательных фабриках России и СНГ.

6.2 Технологические параметры процесса сорбционного выщелачивания

Сорбцию золота и серебра из пульпы с применением сорбентов в настоящее время осуществляют двумя путями:

1. После операции предварительного цианирования или
2. Совмещением процессов цианирования и сорбции.

Исследования и практика работы показали, что при прочих равных условиях емкость сорбента тем выше, чем больше концентрация золота в жидкой фазе пульпы. Поэтому перед выводом насыщенного сорбента из процесса он должен контактировать с цианистой пульпой, в растворе которой имеется достаточно высокая концентрация золота.

Это достигается тем, что руду или концентрат перед сорбционным выщелачиванием подвергают операции **предварительного цианирования**. В этом случае часть или большая половина золота из твердой фазы переходит в раствор с максимальной концентрацией его в жидкой фазе. Процианированная таким образом пульпа поступает в процесс сорбционного выщелачивания, где происходит дорастворение золота и его сорбция на активный уголь.

Предварительное цианирование пульпы осуществляется в том случае, если в руде или концентрате отсутствуют поглотители цианида, углистые вещества, способные сорбировать растворенное золото, а также в случае, когда процесс цианирования не осложняется большим содержанием окисленных минералов меди, цинка и других цветных металлов.

При обработке золотосодержащих материалов, в которых имеются углистые вещества или другие минералы, затрудняющие процесс растворения золота, операцию предварительного цианирования не проводят и тогда цианирование ведут в присутствии сорбентов, т.е. осуществляют **прямой процесс сорбционного выщелачивания** благородных металлов. В этом случае ионит или активный уголь являются более сильными конкурентами природных сорбентов.

К основным технологическим параметрам процесса сорбционного цианирования относят следующие:

- продолжительность процесса;
- единовременная загрузка сорбента в процесс;
- время пребывания сорбента в процессе сорбции;
- количество ступеней сорбции;
- величины потоков пульпы и сорбента.

1. Продолжительность процесса сорбционного выщелачивания - это время прохождения пульпы через весь каскад аппаратов сорбции. Оно должно быть достаточным как для максимального перехода золота из твердой фазы в раствор пульпы, так и для практически полного поглощения растворенного золота из жидкой фазы пульпы на активный уголь. Обычно лимитирующей стадией всего процесса является растворение золота до заданной величины содержания его в твердой фазе. В большинстве случаев продолжительность процесса сорбционного выщелачивания находится в пределах 8-24 часов.

Как правило, этот параметр устанавливается опытным путем в ходе лабораторных и полупромышленных испытаний на представительных технологических пробах руды или концентрата.

Время сорбционного выщелачивания пульпы - важнейший технологический параметр, от которого прямо зависит извлечение благородных металлов. Вот почему необходимо четко выдерживать этот параметр при обслуживании технологического процесса сорбции.

Продолжительность сорбционного выщелачивания пульпы рассчитывается по формуле:

$$T_c = V/\Pi$$

где T_c - время сорбционного выщелачивания пульпы, час
 V - суммарный объем всех сорбционных аппаратов, m^3
 P - поток пульпы, $m^3/час$.

Поскольку время процесса задается «Картой технологического режима» и является для данной конкретной руды или концентрата величиной заданной, из вышеприведенного соотношения ясно, что поток пульпы не может быть больше определенного максимального значения. Следовательно, если часовой поток пульпы превышает расчетную величину, то время процесса становится меньше необходимого и в этом случае возможны неоправданные потери золота и серебра в хвостах. Проще говоря, нельзя превышать заданную производительность по потоку пульпы.

Практика работы сорбционных отделений действующих фабрик показала, что даже при нормальной производительности, не превышающей заданную, не выдерживается иногда необходимое время сорбции и в хвостах наблюдается повышенное содержание золота в твердой и жидкой фазах. Это происходит из-за неполного использования рабочего объема сорбционных аппаратов, когда они забиты осевшими песками или уровень пульпы в них ниже рабочего.

2. Под **единовременной загрузкой сорбента** понимается общий объем активного угля, находящегося в сорбционной аппаратуре. Единовременная загрузка должна обеспечивать;

во-первых, - необходимую для насыщения благородными металлами продолжительность контакта угля с пульпой, и

во-вторых, достаточно высокую скорость сорбции, гарантирующую практически полное поглощение растворенного золота за время прохождения пульпой всех сорбционных аппаратов.

Единовременная загрузка активного угля определяется, как концентрация сорбента в пульпе, выраженная в объемных процентах или в литрах угля на $1 m^3$ пульпы.

Концентрация активного угля в пульпе каждого сорбционного аппарата должна строго контролироваться обслуживающим персоналом, так как от этого зависит рабочая емкость угля по золоту, извлечение благородных металлов на уголь.

3. Продолжительность пребывания сорбента в аппаратах сорбции - это время нахождения его в процессе сорбции от момента загрузки до момента выгрузки. Оно должно обеспечивать достаточно высокую степень насыщения угля золотом или, другими словами, максимальную рабочую емкость. Время пребывания угля в аппаратуре обычно составляет 150-200 часов, т.е. от момента загрузки свежего или регенерированного угля в процесс до момента выгрузки, насыщенного металлами, проходит 5-7 суток.

Естественно, что продолжительность пребывания угля в процессе сорбции зависит прямо от потока угля, перемещаемого по всем аппаратам в единицу времени. Поток сорбента должен быть таким, чтобы полностью поглощать все растворенное золото, поступившее в процесс сорбции и перешедшее в раствор пульпы в единицу времени.

Поток сорбента, единовременная загрузка и продолжительность пребывания активного угля в процессе связаны соотношением:

$$T_y = E / q$$

где T_y - время пребывания активного угля в процессе, час,

E - единовременная загрузка угля в л,

q - поток угля в л/час,

Практикой установлено, что для переработки рудных пульп оптимальная единовременная загрузка угля должна составлять 1,5 -2 %, для переработки концентратов - от 4-х до 6%.

При этом продолжительность пребывания угля в процессе, необходимое для насыщения сорбента золотом, составляет 150-200 часов. Увеличение времени сверх этого значения обычно нецелесообразно, так как не дает существенного выигрыша в емкости угля, но приводит к повышенным его потерям в результате истирания и механического разрушения.

6.3 Классификация сорбентов и их характеристика

Сорбция — поглощение растворённых веществ специальными веществами (сорбентами).

Классификация сорбентов по С.С. Набойченко приведена на рис. 6.1. Наибольшее значение в гидрометаллургии имеют **иониты** — синтетические высокомолекулярные органические соединения и **активированные угли**.

Иониты представляют собой трёхмерные полимерные или кристаллические сетки, несущие ионогенные (функциональные) группы.

Ионогенные группы состоят из прочно связанных с сеткой фиксированных ионов и способных к обмену противоионов, заряд которых противоположен по знаку заряду фиксированных ионов. Иногда для простоты изображения взаимодействия раствора с ионитом трёхмерную сетку вместе с фиксированными ионами называют каркасом или матрицей и представляют ионит состоящим из каркаса и противоионов.



Рис. 6.1 - Классификация сорбентов

По знаку заряда обменивающихся ионов различают *катиониты* и *аниониты*. Существуют также амфотерные иониты - *амфолиты*, способные одновременно осуществлять и катионный, и анионный обмены.

Ионный обмен имеет некоторое сходство с адсорбцией. Отличие состоит в том, что ионный обмен представляет собой стехиометрическое замещение: на каждый эквивалент поглощённых ионов ионит отдаёт в раствор эквивалент ионов того же знака, тогда как адсорбция состоит лишь в поглощении растворённого вещества.

В технике уже давно (преимущественно для очистки воды) нашли применение минеральные иониты - различные алюмосиликаты группы цеолитов, монтмориллонит (глинистый минерал), а также железоалюмосиликаты - глаукониты. Используют также синтетические неорганические иониты — пермутиты и силикагели. Емкость минеральных и синтетических неорганических ионитов сравнительно мала; кроме того, они разлагаются кислотами и щелочами, что ограничивает их применение.

Широкое использование ионитов в гидрометаллургии, химической технологии и других областях началось после создания ионообменных органических смол (синтезированы впервые в 1935 г. Б.А. Адамсом и Е.Л. Холмсом). Выпускаемые в настоящее время ионообменные смолы, обладающие высокой ёмкостью, химической стойкостью и механической прочностью, вытеснили другие ионообменные материалы.

Ионообменные смолы применяют в гидрометаллургии для решения ряда задач:

- 1) селективного извлечения металла из бедного раствора и получения более концентрированного раствора извлекаемого металла (например, извлечение урана из растворов выщелачивания золотосодержащих руд; ряда цветных и редких металлов из сбросных растворов металлургических производств);
- 2) разделения близких по свойствам элементов: РЗЭ, Zr и Hf и др.;
- 3) получения высокочистой и умягчённой воды;
- 4) очистки от примесей различных производственных растворов и обезвреживания сточных вод.

Активированные угли в отличие от ионитов характеризуются низкой стоимостью, иногда более высокой селективностью, но уступают смолам по механической прочности. Активированные угли по своей природе являются уникальными сорбентами, проявляющими в растворах самые разнообразные свойства: окислительно-восстановительные, каталитические, ионообменные, чисто адсорбционные. Эти свойства зависят от условий получения, хранения и применения углей.

Качество активированного угля определяется характером его пористой структуры. В зависимости от размера и роли в сорбционном процессе поры делятся на три основные разновидности:

- микропоры - с радиусом менее 1,5 нм;
- переходные или мезопоры - с радиусом до 100-200 нм;
- макропоры - с радиусом более 200 нм.

Наибольший интерес представляют микропоры, которым принадлежит основная роль в процессах адсорбции. Более крупные поры играют роль транспортных артерий, но при сорбции из растворов крупных молекул или коллоидных частиц основное значение приобретает поверхность переходных пор.

Для получения активированных углей используются различные материалы органического происхождения: древесина, лигнин, фруктовые косточки, скорлупа орехов, торф, ископаемые угли и др. Доля ископаемых углей в производстве активированного угля составляет около 60 %.

Угли могут быть использованы в естественном виде (зернёные) и в виде гранул. Первые обладают существенным недостатком, так как при их использовании неправильная форма гранул является причиной больших потерь материала за счёт обламывания и истирания углов и граней.

Получение гранулированных углеродистых сорбентов из углей включает три основные стадии:

- 1) гранулирование со связующим;
- 2) карбонизацию;
- 3) активацию.

Наиболее распространено получение гранул цилиндрической формы, а в последнее время — сферической формы (наиболее устойчивых к раздавливанию и истиранию). В качестве связующих используют каменноугольные смолы (для ископаемых углей) или лесохимические смолы (для древесных углей).

На стадии карбонизации, протекающей при температуре 450—800 °С, гранулы приобретают механическую прочность, причём за счёт выделения летучих веществ материал обогащается углеродом и создаётся первичная пористая структура. Одним из важнейших факторов, определяющих качество карбонизованных гранул, является конечная температура карбонизации. Чем выше эта температура, тем более глубоко протекают процессы уплотнения материала и тем более прочные образуются гранулы. Следствием уплотнения материала и уменьшения объёма пор является уменьшение реакционной способности гранул на стадии активации.

Основным методом активации гранул является обработка их окислительными газами (водяным паром, диоксидом углерода, кислородом) при повышенных температурах. В процессе активации углерод вступает в реакцию с окислителем и удаляется с поверхности в виде оксидов. В результате газификации углерода образуется пористая структура активированных углей. Температура активации 850-900 °С. Глубокое окисление приводит к уменьшению объёма микропор за счёт сгорания стенок между соседними порами, результатом чего является снижение адсорбционной способности и механической прочности углей.

Воздушно-сухие иониты, выпускаемые промышленностью, состоят из твёрдых гранул или бусин размером от 0,5 до 3-4 мм. При погружении в воду иониты набухают вследствие поглощения определённого количества воды. Набухание сопровождается растяжением пространственной сетки смолы и

увеличением её объёма (иногда в несколько раз). Способность к набуханию зависит от числа ионогенных групп и поперечных связей. С увеличением числа поперечных связей набухаемость уменьшается (возрастает жёсткость каркаса). В случае жёсткой структуры стремление к набуханию может привести к растрескиванию смолы.

Проникновение воды в поры ионита обусловлено стремлением ионов, находящихся в порах смолы в высокой концентрации, к гидратации. Набухание характеризуется коэффициентом набухания, равным отношению удельного объёма набухшей смолы к удельному объёму смолы в исходной форме. Кроме того, определяют количество поглощённой воды на 1 г сухого ионита.

Ионообменная способность смол характеризуется величиной обменной ёмкости. Различают следующие виды ёмкости:

Полная обменная ёмкость (ПОЁ) — максимальное количество ионов, которое может быть поглощено смолой при её насыщении. Это постоянная для данной смолы величина, которую можно определить в статических либо в динамических условиях. При сорбции в статических условиях навеску смолы перемешивают с раствором определенного объёма, содержащего большой избыток сорбируемого иона. При сорбции в динамических условиях раствор пропускают (фильтруют) через слой смолы, находящейся в колонке.

Обменная ёмкость колеблется от 3 до 10 мг-экв/г смолы (сухой или набухшей). Обменную ёмкость выражают также в процентах (г/100 г смолы).

Статическая (равновесная) обменная ёмкость (СОЁ) — ёмкость смолы при достижении равновесия в статических условиях с раствором определённого объёма и состава. Таким образом, статическая ёмкость — непостоянная величина.

Для установления равновесия необходим длительный контакт смолы с раствором (от 4 до 20 ч и более в зависимости от типа и размера зёрен смолы), поскольку большей частью скорость сорбции лимитируется диффузией ионов в зерне смолы.

Динамическая (рабочая) обменная ёмкость (ДОЁ) — количество ионов, поглощённых смолой при фильтрации раствора через её слой до достижения «проскока» сорбируемого иона, т. е. появления в фильтрате некоторой небольшой концентрации иона (например, 1,0 % от исходной концентрации). ДОЁ не является постоянной величиной, она зависит от скорости пропускания раствора через смолу, величины зёрен смолы, состава раствора и температуры.

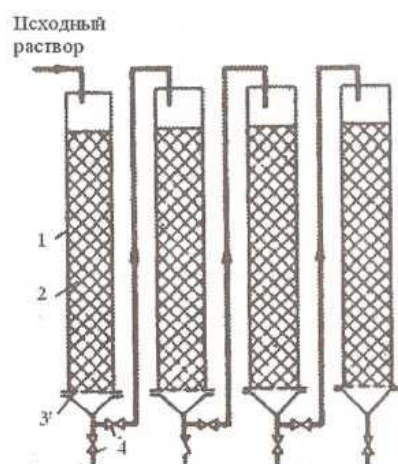
Процесс десорбции поглощённого на смоле иона называют *элюированием*. В результате элюирования поглощённых ионов в случае, если смола достаточно «нагружена», получают элюаты с концентрацией металла в 100 и более раз выше, чем в исходных растворах.

На практике устанавливают оптимальную скорость потока, при которой рабочая ёмкость (ёмкость до проскока) достаточно высокая (она должна оставлять 0,7-0,8 от ПОЁ). В качестве рабочего параметра скорости

потока используют величину отношения объёма пропускаемого раствора на единицу объёма сорбента в единицу времени (например, $\text{м}^3/\text{м}^3$ смолы в 1 ч).

В производстве сорбцию извлекаемого иона проводят, пропуская раствор через несколько последовательно установленных колонн (рис. 6.2).

Когда в 3-й колонне наступает прорыв, в 1-й достигается полное насыщение, и она отключается на элюирование. В хвост серии подключается колонна с исходным ионитом. Этим самым обеспечивается противоток раствора и сорбента.



1 - колонна; 2 - ионитовая смола; 3 - дренажная решётка;

4 - краны для переключения потоков

Рис. 6.2 - Батарея колонн для ионообменного извлечения металлов