



МЕТАЛЛУРГИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Учебник написан на основе дисциплины "Металлургия благородных металлов" и содержит в себе теоретический и другие дополнительные материалы. В нем рассматриваются свойства золота и серебра и база их сырья, подготовка к металлургическому переделу золотосодержащих руд, металлургический способ переработки золото содержащих руд, извлечение металлов из растворов, извлечение золота из упорных руд, аффинаж золота и серебра, производство вторичного золота и серебра. Предназначен для студентов, обучающихся по направлению "60712100- Металлургия", а также может быть использован в дисциплинах по специальным отраслям. Рекомендован в качестве учебника Советом Ташкентского государственного технического университета.

Б.Т. Бердияров (ред.)

МЕТАЛЛУРГИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Учебник для студентов ВУЗов по
направлению "Металлургия"

Авторы Б.Т. Бердияров, С.Т. Маткаримов, С.К. Носирхужаев, Ш.Т. Хожиев. Кафедра «Металлургия» Ташкентского гос. технического университета. Также они являются со-авторами 5 монографий, 4 учебников, более 200 научных статей и тезисов в научных журналах и на конференциях. Их исследования посвящены переработке отходов металлургической промышленности.

FOR AUTHOR USE

Б.Т. Бердияров (ред.)



Б.Т. Бердияров (ред.)

МЕТАЛЛУРГИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

FOR AUTHOR USE ONLY

FOR AUTHOR USE ONLY

Б.Т. Бердияров (ред.)

МЕТАЛЛУРГИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

**Учебник для студентов ВУЗов по направлению
"Металлургия"**

FOR AUTHOR USE ONLY

LAP LAMBERT Academic Publishing RU

Imprint

Any brand names and product names mentioned in this book are subject to trademark, brand or patent protection and are trademarks or registered trademarks of their respective holders. The use of brand names, product names, common names, trade names, product descriptions etc. even without a particular marking in this work is in no way to be construed to mean that such names may be regarded as unrestricted in respect of trademark and brand protection legislation and could thus be used by anyone.

Cover image: www.ingimage.com

Publisher:

LAP LAMBERT Academic Publishing

is a trademark of

Dodo Books Indian Ocean Ltd. and OmniScriptum S.R.L publishing group

120 High Road, East Finchley, London, N2 9ED, United Kingdom

Str. Armeneasca 28/1, office 1, Chisinau MD-2012, Republic of Moldova,

Europe

Printed at: see last page

ISBN: 978-620-6-16262-9

Copyright © 2023 Dodo Books Indian Ocean Ltd. and OmniScriptum S.R.L publishing group

FOR AUTHOR USE ONLY

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ, НАУКИ И
ИННОВАЦИЙ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**ТАШКЕНТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ ИСЛАМА КАРИМОВА**

**Б.Т. БЕРДИЯРОВ, С.Т. МАТКАРИМОВ,
С.К. НОСИРХУЖАЕВ, Ш.Т. ХОЖИЕВ**

МЕТАЛЛУРГИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

*Рекомендован в качестве учебника Советом Ташкентского
государственного технического университета*

2023

УДК 669.21

Бердияров Б.Т., Маткаримов С.Т., Носирхужаев С.К., Хожиев Ш.Т.
Металлургия благородных металлов. Учебник. 2023. - 205 с.

Учебник написан на основе дисциплине “Металлургия благородных металлов” и содержит в себе теоретический и другие дополнительные материалов. В нем рассматриваются свойства золота и серебра и база их сырья, подготовка к металлургическому переделу золотосодержащих руд, металлургический способ переработки золото содержащих руд, извлечение металлов из растворов, извлечение золота из упорных руд, аффинаж золота и серебра, производство вторичного золота и серебра. Предназначен для студентов, обучающихся по направлению образованием “60712100-Металлургия” также может быть использован дисциплине и специальных отрасли.

FOR AUTHOR USE ONLY

Рецензенты:

Бекпулатов Ж.М. – PhD, доцент кафедры “Горное дело” ТГТУ;
Туракулов Б.Б. – PhD, доцент кафедры “Химическая технология неорганических веществ” ТХТИ

© Ташкентский государственный технический университет, 2023

ВВЕДЕНИЕ

Узбекистан входит в число ведущих золотодобывающих стран мира, находясь по общим запасам золота на четвертом месте, а по уровню добычи золота — на седьмом. Исходя из того значения, которое имеет золото для экономики страны, особый интерес представляют последние тенденции на мировом рынке золота, от которых зависят цены на этот благородный металл.

Золото является высоколиквидным и, одновременно, дефицитным активом, который используется и как товар, и как инвестиционный ресурс. Как товар, золото приобретает на рынках в качестве предмета роскоши. Как инвестиционный ресурс оно используется во многих странах в качестве запаса в золотовалютном резерве (золото подвергается обесценению меньше, чем другие активы).

Учебник содержит краткие сведения о современных способах извлечения золота, серебра и платиноидов из руд, концентратов и шламов медеаффинировочных цехов: предварительного дробления и измельчения руды, извлечения крупного золота отсадкой с переработкой на месте золотой головки, флотации арсенопирита с ассоциированным золотом, автоклавного вскрытия и тиомочевинного выщелачивания золота из арсенопиритных концентратов, электроосаждения золота и серебра, гипохлоритного обезвреживания цианистых хвостов.

ГЛАВА 1. СВОЙСТВА ЗОЛОТА, СЕРЕБРА И БАЗА ИХ СЫРЬЯ

1.1. Роль благородных металлов в народном хозяйстве

К благородным металлам относятся золото, серебро и две триады металлов платиновой группы: рутений, родий, палладий — легкие и осмий, иридий, платина — тяжелые платиновые металлы.

Во всем мире дорожают добыча руд и получение из них цветных металлов, особенно благородных, в частности золота и серебра. К основным причинам этой тенденции относятся следующие:

- уменьшение запасов руд цветных и благородных металлов, увеличение затрат на добычу и производство этих металлов;

- расширение национальных и международных усилий по стабилизации и контролю цен на сырьевые ресурсы;

- необходимость обходиться собственными источниками сырья, особенно стратегическими;

выполнение международных и государственных требований по охране окружающей среды, в связи с чем удаление и захоронение отходов становятся все более затруднительными;

- быстрое увеличение цен на источники сырья и энергии, что делает рецикл отработанных продуктов и оборудования более эффективным, чем использование первичного сырья.

Следует отметить, что постоянно расширяется использование благородных металлов во многих областях науки и техники благодаря их уникальным физико-химическим свойствам. Особая роль благородных металлов обусловлена также их высокой ценой и влиянием на финансовую систему и внешние экономические связи. Металлургия благородных металлов довольно сложна. Поэтому специалисты в области благородных металлов должны хорошо ориентироваться в технологиях извлечения золота и серебра из первичного и вторичного сырья, должны знать обогащение, гидрометаллургию, пирометаллургию, обработку металлов и другие процессы.

Золото наряду с серебром, медью и метеоритным железом является одним из первых металлов, известных человеку. Красивый желтый цвет, нахождение в природе в самородном состоянии, легкая обрабатываемость золота рано обратили на себя внимание первобытного человека, который стал добывать его уже в конце каменного века (8000—12000 лет до н.э.), используя для украшения и производства разных бытовых изделий. Золото было известно в Египте за 12 000 лет до н.э. и широко применялось там за 4000 лет до н.э.

Основные центры добычи золота в древние времена: Африка (Верхний Египет, Нубия), Малая и Средняя Азия, Испания, Кавказ, территории современных Венгрии, Чехии, Словакии, Румынии, Армении, Грузии, рудные районы Урала, Алтая, Казахстана, Сибири.

В древние века производство, добыча золота и серебра осуществлялись исключительно с применением ручного труда и примитивных способов дробления и толчения руд в ступах, истирания их жерновами из твердых горных пород и промывки на шлюзах с грубыми покрытиями для улавливания золота (каменные, деревянные, шкуры животных).

Из технических достижений того периода, дошедших до нашего времени, следует отметить плавку металлов, купелирование свинцового сплава для выделения из него золота и серебра, а также способ разделения золота и серебра кислотами. Кроме того, в древности (5 в. до н.э.) были известны способы извлечения золота, основанные на избирательном прилипании его к жировой поверхности.

С 1492 г., добыча золота и серебра заметно увеличивается и вводится ряд усовершенствований в способы их производства: гидравлическая промывка россыпей, мокрое измельчение руд в толчеях с последующей промывкой на шлюзах и в чанах, амальгамация.

Общее количество золота добытого в древние и средние века (до 1492 г.), оценивается ориентировочно величиной, превышающей 127 000 т.

Большое значение для быстрого роста производства золота имело промышленное использование с 1890 г. цианистого процесса извлечения золота из руд, открытого еще в 1843 г. русским ученым П.Р.Багратионом.

Этот высокоэффективный процесс получил быстрое распространение во всем мире и до настоящего времени является основным гидрометаллургическим методом извлечения золота и серебра из руд и концентратов.

В 20 в. мировая добыча золота развивалась неравномерно. После быстрого роста в начале века резкое падение добычи золота вызвала 1-я Мировая война 1914—18 гг. Уровень 1914г. был достигнут только в 1934 г. с последующим подъемом до 1940 г. Затем, в связи со 2-й Мировой войной (1939—45 гг.) вновь последовали резкое падение и медленный рост производства золота до 1970 г. В последующие годы мировая золотодобыча заметно снижается, но в 1982-99 гг. наблюдается тенденция к ее повышению.

Обращает на себя внимание резкий рост добычи золота в послевоенные годы в ЮАР, достигший в 1970 г. 1000,3 т, что составило около 80% мирового производства. В последующие годы добыча золота в ЮАР уменьшилась до 450—500 т в год. Следует отметить также большое сокращение производства

золота в послевоенные годы в Канаде и США. В 1995—98 гг. производство золота, значительно возросло в связи с пуском ряда новых золотодобывающих предприятий в США, Канаде, Австралии, КНР и развитием золотодобычи в Индонезии, Папуа - Н.Гвинеи, где открыты новые значительные месторождения золота.

В настоящее время 1 -е место в мире по добыче золота занимает Китай, 2-е - Россия, 3-е - Австралия, 4-е - США, на 5-е место вышел Канада (табл. 1.1).

Большая часть золота (94-98%) добывается при переработке руд, из россыпей — только 2,5—3%, попутно при выплавке цветных металлов извлекается 3,5—4,0%. Однако в передовых капиталистических странах попутное производство золота в цветной металлургии значительно выше: так, в Канаде оно составляет 20-25% (отн.), а в США - 25-30%.

Таблица 1.1.

Производство золота в мире и по годам для ведущих стран с 2010 по 2020 год (четные года)

Место, 2020	Страна	Золотодобыча, т					
		2010	2012	2014	2016	2018	2020
1	Китай	351,1	413,3	462,0	463,7	404,1	368,3
2	Россия	203,1	233,4	252,7	262,4	295,4	331,1
3	Австралия	256,7	250,4	274,0	287,7	313,0	327,8
4	США	231,3	234,6	210,0	229,1	224,9	190,2
5	Канада	102,1	106,4	151,2	163,1	188,9	170,6
6	Гана	94,3	106,0	106,3	131,4	149,1	138,7
7	Бразилия	71,5	80,2	90,4	95,9	96,7	107,0
8	Мексика	78,7	107,5	113,3	130,7	118,4	101,6
9	Узбекистан	69,0	77,0	79,5	90,0	92,0	101,6
10	Индонезия	132,3	82,6	93,5	118,4	153,0	100,9
11	ЮАР	210,0	179,8	168,6	162,6	128,0	99,2
12	Перу	184,8	189,8	171,1	166,0	162,6	97,8
13	Мали	42,7	47,6	60,4	82,1	88,3	93,8
14	Буркина-Фасо	44,9	56,9	62,2	56,9	78,0	93,4
15	Судан	29,3	33,9	60,9	77,5	76,6	83,8
16	Казахстан	29,9	37,3	42,6	58,7	73,9	78,4

17	ДР Конго	18,0	24,8	35,4	42,5	63,0	60,9
18	Гвинея	25,8	24,3	32,1	45,6	50,8	56,9
19	Колумбия	43,6	56,2	47,9	53,2	43,9	53,6
20	Папуа - Новая Гвинея	69,7	59,0	58,4	62,9	67,1	53,1
	<i>Остальной мир</i>	<i>542,1</i>	<i>602,0</i>	<i>698,5</i>	<i>731,9</i>	<i>785,2</i>	<i>769,2</i>
	Всего в мире	2 830,9	3 002,9	3 271,1	3 512,3	3 652,8	3 478,1

Источники: Metals Focus, World Gold Council

В последние годы повышение мирового спроса на золото способствовало формированию значительных запасов сырья, содержащих золото. Использование вторичных ресурсов в мировой экономике неуклонно растет. Запасы золота распределяются ориентировочно следующим образом: 60% составляют официальные резервы (в банках и казначействах), 20% - частная тезаврация (накопление) и 20% - в виде драгоценностей (ювелирные и художественные изделия) и промышленной продукции.

Из общего количества добываемого золота 35—65% идет на пополнение официальных резервов и 15-45% - в частную тезаврацию. Особая роль золота состоит в том, что оно является валютным металлом.

Когда золото находится в государственных фондах, оно сохраняет исключительно функцию мировых денег, служит международным платежным средством.

Роль золота в экономике остается чрезвычайно большой и в основном определяется его функцией мировых денег. Золото является конечным средством солидирования (в заключении расчетов без остатка) платежных балансов и пока в этой функции ничем не может быть заменено.

Значительно возросло применение золота в промышленности, оборонной и космической технике и в других отраслях народного хозяйства (медицина, приборостроение). Золото и его сплавы применяются в самолето- и ракетостроении для защиты от окисления высокочувствительных элементов; при сварке и пайке жароупорных сплавов, где требуется особо высокая практичность и неокис-ляемость сварных швов: в ракетах, реактивных двигателях, ядерных реакторах, сверхзвуковых самолетах, космических аппаратах и др. Широко применяются покрытия из золота в электротехнике и электронике, при изготовлении различной радио- и рентгено-аппаратуры. В настоящее время на технические цели расходуется 10—15% добываемого золота.

В настоящее время перед металлургией золота стоят задачи более полного и комплексного извлечения металлов из руд и россыпей, которые успешно решаются путем внедрения эффективных методов переработки упорных сульфидных, мышьяковистых, сурьмянистых и углистых золотосодержащих руд и концентратов. Широко используется сорбционная технология извлечения золота непосредственно из пульп. Успешно развивается добыча попутного золота на предприятиях цветной металлургии.

Соотношение между видами добычи золота в странах СНГ составляло ориентировочно: рудное 50%, россыпное 40%, попутное в цветной металлургии 10%.

В настоящее время золотодобывающие предприятия по запасам, содержанию золота в рудах, объёму производству золота и себестоимости 1 грамма металла делятся на следующие группы (табл. 1.2)

Таблица 1.2.

По запасам, т.	По содержанию золота в рудах, г/т	По объёму производства золота т/год	По себестоимости, 1 г. золота в долл. США
Очень крупные >1000	Очень богатые >10	Очень крупные >50	Высоко рентабельные < 4
Крупные 100	Богатые 5-10	Крупные 10-50	Рентабельные 4-6
Средние 10-100	Средние 2-5	Средние 5-10	Средней рентабельности 6-10
Мелкие 1-10	Бедные 0,5-2,0	Малые 1-5	Мало рентабельные 10-14
Очень мелкие <1	Очень бедные <0,5	Очень малые <1	Нерентабельные >14

Серебро, также, как и золото, добывалось человеком с давних времен и широко использовалось для украшений, бытовой утвари и денежного обращения.

Главным потребителем серебра являются фото- и кинематография, рентгенография и другие отрасли использования фотоматериалов. Широко используется серебро в электротехнике, электронике, радиотехнике и связанных с ними отраслях машиностроения. Важным потребителем серебра являются ракетная, космическая и авиационная техника, военно-морской флот, производство серебро-цинковых и серебро-кадмиевых аккумуляторов, а также первичных источников тока. Большое количество серебра используется для изготовления припоев, в химической промышленности и в химическом машиностроении. В настоящее время более 70% серебра расходуется на

промышленные цели, т.е. из металла, служившего главным образом для производства монет, украшений и бытовой утвари, серебро превратилось в «промышленный» металл.

Основными потребителями серебра являются (т/год): США 3500-4500; ФРГ 1400-1500; Япония 1800-3200; Италия 900-1100; Англия 700—850; Франция 450—600. На долю этих стран приходится около 85% серебра, потребляемого в промышленности.

В мировом производстве серебра 80% его добывается попутно при переработке руд и концентратов цветных металлов и лишь около 20% — при эксплуатации серебряных месторождений. Соотношение между ценами на золото и серебро на международном рынке в настоящее время составляет (35—40) : 1.

Платиновые металлы вследствие высокой коррозионной стойкости и способности сохранять неизменными свойства даже в самых трудных условиях работы (ценные специфические физические и химические свойства) находят все более широкое применение в народном хозяйстве. До 2-й Мировой войны около 60% платины потреблялось в ювелирном деле и медицине. После 2-й Мировой войны доля платины, используемой в этих областях, снизилась до 8—10%. Наряду с этим существенно возросло потребление платиновых металлов для промышленных целей.

Основными потребителями платиновых металлов являются химическая, нефтеперерабатывающая, электротехническая и автомобильная промышленности, а также стекольная промышленность, приборостроение и оборонная промышленность.

В химических лабораториях платина применяется для изготовления лабораторной посуды и аппаратов. В некоторых электротехнических производствах она используется в качестве нерастворимых анодов, например, в производстве перекиси водорода, перхлоратов и др. В виде покрытий платина и палладий применяются при изготовлении реакторов, специальных сосудов и аппаратов.

В химической промышленности платина и палладий в виде губки, черни, сетки, проволоки, листа и в коллоидной форме применяются в качестве катализаторов в неорганической и органической технологиях. Их применяют при синтезе аммиака из азота и водорода с последующим окислением его в азотную кислоту, для реакций гидрогенизации и дегидрогенизации органических веществ, восстановления нитросоединений и галогенидов, в производстве серной кислоты контактным способом, при получении синильной кислоты и др.

В качестве катализаторов применяются также сплавы платины с палладием, родием, иридием и рутением.

Широко используются платиновые металлы в качестве катализаторов в нефтеперерабатывающей промышленности для производства высококачественного моторного топлива и ряда синтетических продуктов, в крекинг и риформинг-процессах, для очистки от серы и пр.

В электротехнической промышленности, электронике и приборостроении платина, платиновые металлы и их сплавы применяются при изготовлении контактов, электросопротивлений, потенциометров, плавких предохранителей, электродов рентгеновских трубок, аппаратов связи, деталей астрономических приборов и др. Термопары из платины и ее сплавов с родием применяются для длительных измерений высоких температур (1300-1800 °С). Сплав, состоящий из 40% Ir и 60% Rh, пригоден для измерения весьма высоких температур — до 2000—2300 °С.

Рутений применяется в приборостроении при изготовлении деталей, требующих весьма высокой прочности. Сплавы осмия с иридием отличаются большой твердостью и идут на изготовление точных измерительных инструментов — астрономических и мореходных. Сплавы платины с кобальтом используются для получения мощных постоянных магнитов.

В стекольной промышленности платину и ее сплавы с родием применяют при изготовлении оптического стекла высокой степени чистоты, не содержащего примесей железа. Платиновые металлы используются также в производстве фильера для волочения стеклянного волокна, толщина нитей которого иногда не превышает 1 мкм.

Новой областью потребления платиновых металлов с 1972 г. является автомобильная промышленность, где эти металлы используются для оснащения автомобилей специальными устройствами по очистке выхлопных газов от вредных примесей. Средний расход платины на изготовление одного фильтра нейтрализатора (70% Pt и 30% Pd) составляет 2,1 г. В США с 1975 по 1983 гг. на производство фильтров-нейтрализаторов израсходовано 186 т платиновых металлов, из них свыше 80% (156 т) содержится в устройствах, которыми оборудованы находящиеся в эксплуатации автомобили.

Важную роль играют платиновые металлы в ракетной и космической технике, а также в разных отраслях оборонной промышленности.

В медицине платину и ее сплавы применяют для изготовления игл, шприцев, наконечников и других деталей, а также некоторых медикаментов. Палладий используется для зубных протезов (за рубежом).

Родий, иридий, рутений и осмий, как правило, применяются в сплавах с платиной и палладием. В основном эти металлы используются в химической промышленности.

Из иридия изготавливают тигли, выдерживающие температуру до 2300 °С. Стойки электрохимические и химические покрытия из иридия толщиной менее 0,1 мм. Радиоактивный изотоп иридия ^{192}Ir используется в γ -дефектоскопии.

Палладий и рутений значительно дешевле платины и используются в качестве заменителей ее, где это возможно.

Контрольные вопросы:

1. Перечислите основные благородные металлы?
2. Чем объясняется резкое повышение добычи золота в среднее века?
3. Расскажите современное состояние производства золота?

1.2. Физико-химические свойства золота и серебра

1.2.1. Физические свойства золота.

Золото металл желтого цвета, имеет гранецентрированную кубическую решетку, отличается исключительной ковкостью и тягучестью. Так, прокаткой золотой пластинки можно получить фольгу толщиной 0,0001 мм. Такое тонкопрокатанное золото просвечивает и в проходящем свете кажется зеленым. Из золота можно вытянуть проволоку диаметром в 0,001 мм. Тепло- и электропроводность золота весьма высоки: серебро в этом отношении превосходит все другие металлы, золото уступает лишь меди и серебру. Близость размеров кристаллических решеток золота и серебра позволяет получать их сплавы в виде непрерывного ряда твердых растворов.

Таблица 1.3.

Свойство	Au
Атомный номер	79
Атомная масса	196,967
Плотность (при 20 °С), г/см ³	19,32
Температура плавления, °С	1064,4
Температура кипения, °С	2880
Теплоёмкость (при 25 °С), Дж/(моль·К)	25,2
Теплота плавления, кДж/моль	12,5
Теплота испарения, кДж/моль	368
Твёрдость по Моосу (алмаз = 10)	2,5

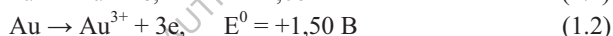
Важнейшие физические свойства золота и серебра приведены в табл. 3. Будучи элементом I группы периодической системы, золото, также как его электронные аналоги — серебро и медь, имеют в s-состоянии внешнего слоя по одному, а в предпоследнем слое по 18 электронов ($s^2p^6d^{10}$). При определенных условиях этот предпоследний 18-электронный слой способен к частичной потере электронов, поэтому медь, серебро и золото могут иметь в своих соединениях степень окисления не только +1, соответствующую потере s-электрона внешнего слоя, но также +2 и +3. При этом для меди наиболее характерны степени окисления +1 и +2, для серебра +1 и для золота +1 и +3.

Отличительной способностью золота является склонность к комплексообразованию и лёгкость восстановления большинства его соединений до металла.

1.2.2. Химические свойства золота

Золото на воздухе, даже в присутствии влаги, не изменяется, при высоких температурах не реагирует с водородом, кислородом, азотом, серой, углеродом. Активно взаимодействует с галогенами, с бромом при комнатной температуре, а с фтором, хромом, йодом -при нагревании.

Электродный потенциал золота (окисление) в водных растворах:



Золото не растворяется в щелочах, кислотах, но в присутствии сильных окислителей растворяется в ряде кислот. В концентрированной серной кислоте золото растворяется в присутствии йодной и азотной кислот, диоксида марганца. Золото легко растворяется в царской водке, в водных растворах цианидов щелочных и щелочноземельных металлов при наличии кислорода. И.Н. Плаксиным показано, что хорошим растворителем золота является водный раствор тиомочевины в присутствии окислителя - хлорида или сульфата железа (III). Растворяют золото хлорная и бромная вода, раствор йода в йодистом калии или в йодоводородной кислоте. Во всех случаях растворение золота сопровождается образованием комплексных соединений.

Наиболее распространенными соединениями одновалентного золота являются:

оксид золота (I) - порошок серо-фиолетового цвета, который при температуре более 200 °С разлагается по реакции



В воде оксид золота малорастворим, а во влажном воздухе разлагается:



Оксид золота получается в две стадии при взаимодействии на холоде водного раствора едкой щелочи и хлорида золота:



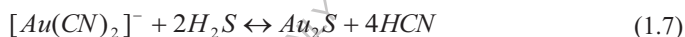
при 200 °С гидроксид переходит в Au_2O ;

галиды золота (I) - неустойчивые соединения. Они могут быть получены термическим разложением галидов (III). В концентрированных растворах хлоридов щелочных металлов AuCl растворяется с образованием комплексных анионов AuCl_2^- : $\text{AuCl} + \text{Cl}^- = [\text{AuCl}_2]^-$, которые быстро диспропорционируют с образованием металла и комплексного аниона Au (III):

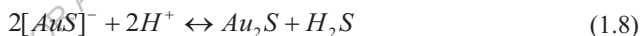


В хлор- и бромсодержащих растворах золото растворяется с образованием соединений Au (III).

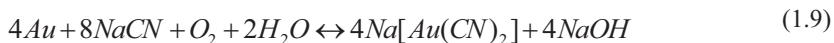
сульфид золота (I) Au_2S получают действием сероводорода на подкисленный раствор $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$:



Реакция обратима, и для ее протекания слева направо необходимо насыщение раствора сероводородом. Сульфид золота нерастворим в воде, разбавленных кислотах, но растворяется в водных растворах сульфидов щелочных металлов, образуя комплексы $[\text{AuS}]^-$ и $[\text{AuS}_2]^{3-}$. В кислой среде эти комплексы разрушаются с образованием в осадке сульфида золота:



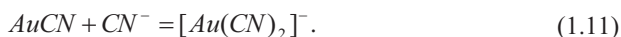
Наибольший практический интерес представляет прочный цианидный комплекс $\text{Au}(\text{CN})_2^-$. Побочные соединения хорошо растворимы и могут быть получены растворением металлического золота в водном растворе цианида при насыщении кислородом воздуха:



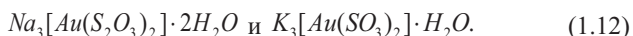
Эта реакция является основой процесса цианирования. В кислой среде при нагревании анион $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ разрушается с образованием нерастворимого в воде простого цианида золота и синильной кислоты:



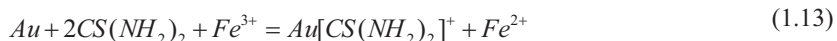
цианид золота - довольно прочное соединение, не разлагается в воде и разбавленных кислотах, но легко растворяется в цианидах щелочных металлов. При этом образуется комплексный анион золота:



Золото образует водорастворимые тиосульфатные и сульфитные комплексы



Тиомочевинный катионный комплекс золота имеет значение для гидрометаллургии золота; он получается растворением металлического золота в кислом водном растворе тиомочевины в присутствии трехвалентного железа:



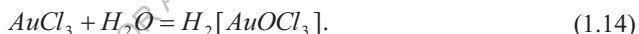
Тиомочевинный комплекс золота в отличие от рассмотренных выше является катионным.

Из соединений трехвалентного золота следует отметить: оксид золота Au_2O_3 , гидроксид $Au(OH)_3$, аураты щелочных металлов, хлорид $AuCl_3$ и различные хлорсодержащие соединения;

оксид золота Au_2O_3 (III) - нерастворимый в воде темно-коричневый порошок, который получают косвенным путем из гидроксида $Au(OH)_3$, нагревая последний до 140 °С; затем удаляется влага. Ауранты получают растворением $Au(OH)_3$ в щелочах:



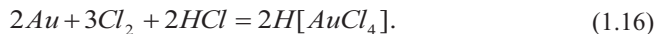
хлорид золота $AuCl_3$ получают пропусканием газообразного хлора над порошком золота при 240 °С. Хлорид возгоняется и при охлаждении осаждается в виде красных кристаллов. Он растворяется в воде с образованием комплексной кислоты:



При добавлении к водному раствору хлорида соляной кислоты образуется золотохлористоводородная кислота:



Эта кислота может быть образована и при растворении золота в насыщенный хлором растворе соляной кислоты:



Трехвалентное золото с ионами цианида также образует комплексные ионы; взаимодействует оно с серной и азотной кислотами, образуя комплексные соединения. Сульфид золота Au_2S_3 нерастворим в соляной и серной кислотах, но растворим в царской водке.

1.2.3. Физические свойства серебра.

Серебро металл белого цвета, подобно золоту имеет гранцентрированную кубическую решётку и также отличается исключительной ковкостью и тягучестью. По тепло и электропроводности

серебро превосходит все другие металлы. Летучесть серебра при высоких температурах довольно существенна и выше в окислительной атмосфере, чем в восстановительной.

Серебро является d элементом первой группы периодической системы и s –состоянии во внешнем слое имеет один, а в предпоследнем слое 18 электронов ($s^2p^6d^{10}$). При определенных предпоследний 18-электронный слой способен к частичной потере электронов, серебро может иметь в своих соединениях степень окисления не только +1, соответствующую потере s-электрона внешнего слоя, но также +2 и +3. При этом для серебра наиболее характерна степень окисления +1.

Таблица 1.4.

Некоторые важнейшие физические свойства серебра приведены в табл 1.4.

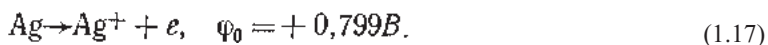
Свойство	Ag
Атомный номер	47
Атомная масса	107,868
Плотность (при 20 °С), г/см ³	10,49
Температура плавления, °С	960,5
Температура кипения, °С	2200
Теплоёмкость (при 25 °С), Дж/(моль·К)	25,4
Теплота плавления, кДж/моль	11,3
Теплота испарения, кДж/моль	285
Твёрдость по Моосу (алмаз = 10)	2,7

1.2.4. Химические свойства серебра

По своей химической активности серебро занимает промежуточное положение между золотом и медью. С кислородом серебро непосредственно не соединяется, но в расплавленном состоянии растворяет около 20 объемов кислорода на один объем металла. В твердом серебре растворимость кислорода мала, поэтому при затвердевании расплавленного серебра происходит выделение растворенного в нем кислорода, сопровождающееся иногда разбрызгиванием металла. С водородом, азотом и углеродом серебро непосредственно не взаимодействует. Фосфор действует на серебро лишь при температуре красного каления с образованием фосфидов. При нагревании с серой серебро легко образует сульфид Ag_2S . Это же соединение получается при действии на серебро газообразной серы, выделяющейся при термической диссоциации некоторых сульфидов (пирита, пирротина, халькопирита), и при нагреве металла в контакте с этими сульфидами. При воздействии сероводорода поверхность серебра покрывается черной пленкой Ag_2S . Процесс

медленно идет уже в обычных условиях и является причиной постепенного потемнения серебряных изделий. Серебро взаимодействует также со свободными хлором, бромом и иодом с образованием соответствующих галогенидов. Эти процессы медленно протекают, даже при обычных температурах и ускоряются в присутствии влаги, при нагревании и под действием света.

Электродный потенциал серебра в водных растворах высок



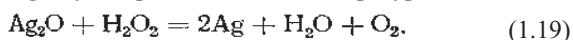
Поэтому, как и золото, серебро не вытесняет водород из водных растворов кислот, устойчиво по отношению к щелочам. Однако в отличие от золота оно растворяется в кислотах, являющихся достаточно сильными окислителями, например, в азотной и концентрированной серной. Подобно золоту, серебро легко взаимодействует с царской водкой и насыщенной хлором соляной кислотой, но при этом оно остается в нерастворимом остатке вследствие образования малорастворимого хлорида AgCl . Такие различия в поведении золота и серебра часто используют для разделения этих металлов. Тонкодисперсное серебро в контакте с кислородом воздуха растворяется в разбавленной серной кислоте. Подобно золоту, серебро растворяется также в насыщенных воздухом водных растворах цианидов щелочных и щелочноземельных металлов, в водном растворе тиомочевины в присутствии солей железа (III).

В подавляющем большинстве своих соединений серебро имеет степень окисления (+1). Соединения с более высокой степенью окисления серебра (+2 и +3) сравнительно малочисленны и практического значения не имеют.

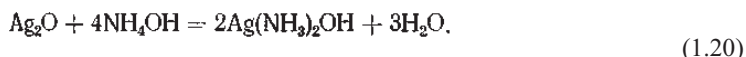
Оксид серебра Ag_2O черно-коричневого цвета может быть получен введением щелочи в раствор, содержащий ионы Ag^+ . Вначале, по-видимому, образуется гидроксид, тотчас переходящий в оксид:



Хотя оксид серебра — малорастворимое в воде соединение, его водная суспензия имеет четко выраженную основную реакцию, поэтому соли серебра в водных растворах не гидролизуются и дают нейтральную реакцию. При нагревании до 185—190 °C Ag_2O разлагается на элементы. Перекись водорода легко восстанавливается Ag_2O уже при комнатной температуре:



В водном растворе аммиака Ag_2O растворяется с образованием комплексного соединения:



Электроотрицательными металлами (цинком, железом) хлорид серебра, взятый в виде суспензии в разбавленной серной кислоте, легко восстанавливается до металла. Этот простой прием получения металлического серебра из его хлорида широко применяют в аффинажном производстве.

Бромид серебра AgBr похож по своим свойствам на AgCl. Он растворим в аммиачных, тиосульфатных, сульфитных и цианистых растворах, легко восстанавливается до металла.

Иодид AgI — наименее растворимый из галогенидов серебра, поэтому в отличие от AgCl и AgBr он не растворим в аммиачных растворах, но растворим в присутствии ионов CN^- и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, с которыми серебро образует более прочные, нежели с аммиаком, комплексы. Заметной растворимостью AgI обладает также в концентрированных растворах иодидов щелочных металлов, что объясняется образованием комплексных ионов AgI_2^- .

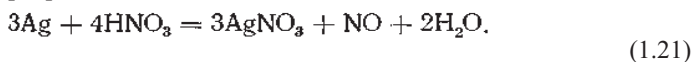
Весьма характерной и важной особенностью труднорастворимых галогенидов серебра является их светочувствительность, заключающаяся в том, что под действием света они разлагаются на металлическое серебро и свободный галоид: $2\text{AgG} = 2\text{Ag} + \text{G}_2$.

Это свойство галоидных солей серебра лежит в основе их применения для производства фотоматериалов — светочувствительных пленок, пластинок и бумаги. Светочувствительность галидов серебра возрастает в ряду $\text{AgI} < \text{AgCl} < \text{AgBr}$, поэтому чаще всего для производства фотоматериалов используют бромид серебра.

К галогенидам серебра очень близок по своим свойствам цианид AgCN. Он выпадает в виде белого осадка при добавлении к раствору, содержащему ионы Ag^+ , раствора цианида щелочного металла (без избытка). Подобно галогенидам серебра, AgCN практически нерастворим в воде (произведение растворимости $2,3 \cdot 10^{-16}$) и разбавленных кислотах, но растворим в аммиачных, тиосульфатных и цианистых растворах, вследствие образования соответствующих комплексных соединений. В отличие от галогенидов цианид серебра под действием света не разлагается.

Из других соединений серебра большое практическое значение имеют нитрат и сульфат серебра.

Нитрат серебра AgNO_3 получают действием азотной кислоты на металлическое серебро:

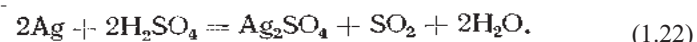


Нитрат серебра представляет собой бесцветные негигроскопические кристаллы, плавящиеся при 208,5 °С ; при температуре выше 350 °С термически разлагается. AgNO_3 очень легко растворяется в воде. При 20 °С его растворимость составляет 222 г на 100 г воды, при 100 °С она возрастает до 952 г на 100 г.

В присутствии органических веществ нитрат серебра чернеет вследствие частичного восстановления до металла.

Нитрат серебра — технически наиболее важное соединение этого металла. Эта соль служит исходным продуктом для приготовления остальных соединений серебра. Водный раствор AgNO_3 используют в качестве электролита при электролитическом рафинировании серебра.

Сульфат серебра Ag_2SO_4 может быть получен растворением металлического серебра в горячей концентрированной серной кислоте:



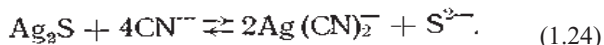
Сульфат серебра образует бесцветные кристаллы, плавящиеся при 660 °С. При температуре выше 1000 °С термически разлагается. Растворимость Ag_2SO_4 в воде невелика, при 25 °С она составляет 0,80 г на 100 г воды. В концентрированной серной кислоте растворимость значительно выше вследствие образования более растворимого бисульфата AgHSO_4 .

Сульфид серебра Ag_2S — наиболее трудно растворимая соль этого металла (произведение растворимости $6,3 \cdot 10^{-50}$). Он выпадает в виде черного осадка при пропускании сероводорода через растворы солей серебра. Образование Ag_2S происходит также при действии H_2S на металлическое серебро в присутствии влаги и кислорода воздуха:



Как было отмечено, этот процесс является причиной потемнения серебряных изделий при длительном хранении. Сульфид серебра можно получить также непосредственно из элементов, нагревая металлическое серебро с элементарной серой.

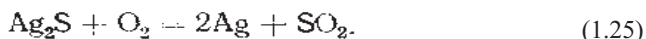
В цианистых растворах Ag_2S растворяется в результате образования комплексного соединения:



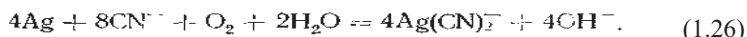
Эта реакция обратима, протеканию ее слева направо способствует повышение концентрации ионов CN^- и удаление ионов S^{2-} окислением их кислородом продуваемого воздуха.

С разбавленными минеральными кислотами Ag_2S не взаимодействует. Концентрированная серная и азотная кислота окисляют сульфид серебра до

сульфата. При нагревании в атмосфере воздуха Ag_2S разлагается с образованием металлического серебра и диоксида серы:



Из ранее упоминавшихся комплексных соединений серебра наибольший интерес для гидрометаллургии этого металла представляют хорошо растворимые комплексные цианистые соединения калия, натрия и кальция. Подобно аналогичным соединениям золота, комплексные цианиды серебра образуются при растворении металлического серебра в растворе соответствующего цианида при доступе кислорода воздуха:



Эта реакция, как и аналогичная реакция с золотом, лежит в основе процесса цианирования.

Контрольные вопросы.

1. Перечислите самые основные физико-химические свойства золота и серебра?
2. В каких растворах золота растворяется?
3. Напишите электронную конфигурацию серебра?

1.3. Руды и минералы золота и серебра.

1.3.1. Минералы серебра

Месторождения золота подразделяются на коренные и россыпные.

Коренные месторождения представлены эндогенными и экзогенными. Руды этих месторождений отличаются разнообразным минеральным составом, имеющем в основном гидротермальное происхождение. Формировались эти месторождения на разных глубинах – от десятков метров (близповерхностные месторождения) до 4-5 и более километров (глубинные месторождения). Коренные эндогенные месторождения представлены жилами, зонами прожилково-вкрапленных руд мощностью от 0,05 до десятков метров, длиной десятки и тысячи метров. Можно отметить такие крупные жильные зоны, как Колар (Индия), имеющая длину 20 км, глубину до 3,2 км и мощность жил 1,2 м, Мазер-Лод (США) длиной 200 км, а также жильные зоны Енисейского кряжа и Средней Азии.

Минеральный состав коренных руд сложен. Основным минералом этих руд являются кварц, содержание которого колеблется от 10 до 95-98%. Кроме него, повсеместно присутствуют сульфиды железа (пирит, марказит), меди

(халькопирит), мышьяка (арсенипирит), свинца, цинка, висмут, серебра. Несульфидные минералы представлены окислами, карбонатами, баритом, турмалином, каолинитом, гематитом, магнетитом, углистыми сланцами, графитом.

Коренные эндогенные месторождения по вещественному составу и условиям образования подразделяются на две большие группы. Золото – сульфидно – кварцевые руды представлены кварцевыми жилами и прожилками, содержащими от 0,5 до 30% сульфидных минералов. Золото распределено в этих рудах крайне неравномерно. Крупность золото – от мелкого до крупного и самородков. Содержания золото колеблется от 10 –50 до 1000 г/т. Месторождения этого типа распространены в Канаде, США, Бразилии, Австрии, Гане, Зимбабве и др.

Сульфидные руды обычно представлены залежами, прожилками, вкрапленниками. Золото тонкодисперсное, содержание его редко превышает 1-2 г/т. Из этих руд золото извлекается попутно с медными, световыми, цинковыми и пиритными концентратами. В зависимости от вещественного состава сульфидные золотосодержащие руды подразделяются на золото-пиритные, золото - мышьяковые, золото - медные, золото - сурьмяные, золото-урановые и золото – полиметаллические.

Экзогенные месторождения золото – это месторождения коры выветривания медно- колчеданных и полиметаллических руд. Эти зоны окисления или «железный шляпы» обогащены переотложенным из коренных руд золотом и имеют промышленное значение. Такие руды добываются и перерабатываются на Урале и в Казахстане.

Россыпные месторождения золото – это рыхлые золотоносные отложения обломочного материала, образовавшегося в результате разрушения коренных месторождений, которое происходит под действием физических и химических процессов выветривания.

Элювиальные россыпи образуется в мести выхода на поверхность коренных руд или небольшом удалении от них. Отличаются они неравномерном гранулометрическим составом и наличием сростков.

Делювиальные россыпи образуются на склонах при движении элювиальных россыпей (рис.1.1.). Они бедны и поэтому редко имеют промышленно

К **аллювиальным** россыпям относятся террасовые, долинные, косовые и русловые. Террасовые россыпи образуются в результате деятельности рек, ручьев, переносящих делювиальные россыпи на значительные расстояния. Очень распространены долинные россыпи которые связаны с современными руслами рек, имеют мощность от 2 до 20 м, длину – десятки километров и

ширину – сотни метров. Косовые россыпи являются разновидностью русловых и состоять в основном из илистого материала слоем не более 0,3 м.

По строению их можно разделить на одно и многопластовые, по форме – на плащеобразные, пластовые, линзовидные, лентообразное, и гнездовые.

Минеральный состав россыпи тяжелой фракции россыпи обычно представлен касситеритом, вольфрамитом, шеелитом, ильменитом, колумбитом, гранатом, рутилом, сфеном, топазом, цирконом. Содержание этих минералов а также гранулометрический состав золота и особенности формы его зерен являются основными факторами, влияющими на технологические параметры процесса первичного обогащения и доводки. Обычно в промышленных россыпях крупность зерен золота составляет от 0,1 до 4 мм. По форме зерна золота подразделяются на комковидные, сферические, плоские, и пластичные, удлиненные (лентовидные, палочковидные).

Большое значения при подготовке россыпей к обогащению имеют содержание глины, которая определяет промывистость золотосодержащих песков. При разработке россыпных месторождений всю россыпь обычно делят на два основных слоя: пески - промышленная часть россыпи и торфа – пустая порода, которая при разработке сразу же удаляются в отвал.

Особый тип месторождений золота представляют метаморфизованные россыпи, или золотоносные конгломераты. Это древние рудообразования промежуточного типа между жильными и россыпными месторождениями. Конгломераты представляют очень продуктивный вид золотосодержащего сырья.

Наиболее крупными месторождения этого типа являются Витватерсранд (ЮАР), Блайд Ривер (Канада), Тарква (Гана), Сьерра де Жакобина (Бразилия).

Вследствие своей химической инертности золото находится в рудах почти исключительно в виде самородного металла. Химический состав частиц самородного золота переменный с вариациями в довольно широких пределах, но обычно с преобладанием золота. Типичные примеси в самородном золоте — серебро, медь, железо; в малых количествах присутствуют мышьяк, висмут, теллур, селен и другие элементы. Содержание золота в зернах самородного металла составляет 75—90 % (чаще всего около 85 %), серебра — 1 — 10 % (иногда до 20 % и даже 40 %), железа и меди — до 1 %. В медных рудах иногда встречается медистое золото, в медно-никелевых рудах — палладистое, платинистое, родистое золото. Состав некоторых самородных минералов золота приведен в табл.

Из минералов, являющихся химическими соединениями, известны теллуриды золота (калаверит AuTe_2 , сильванит AuAgTe_4 , креннерит AuAgTe_2 , петцит Ag_3AuTe_2 и др.), а также аурастибит AuSb_2 .

Из всех известных минеральных форм золота (свыше 20) основное промышленно значение имеет самородное золото. Остальные минералы встречаются редко.

Количество минеральных видов золота не велико. Минералы золота разделяют на три группы. (табл 1.5.)

Таблица 1.5.

Группа	Минерал	Химическая формула	Примечание
Самородное золота и его твердые растворы	Самородное золото.....	Au	До15% Ag
	Электрум	Au, Ag	От15до50%Ag
	Купроаурид.....	Au, Cu	до 20% Cu
	Амальга.....	Hg, Au	до 34%Au
	Бисмутоаурид.....	Au, Bi	до 4%Bi
Теллуристые соединения золота	Калаверит.....	$AuTe_2$	Химические состав не постоянен
	Сильвинит.....	$(AuAg)Te_2$	
	Петцит	$(AuAg)_2Te$	
	Нагиагит	$Au(Pb, Sb, Fe)_8$ $(S, Te)_{11}$	
Золото с металлами платиновой группы	Креннерит.....	Au, Te_2	До 10% Pt
	Платинистое золота...	AuPt	До 30-40 Rh
	Родит	Au, Rh	От 5 до 11%Pd
	Порпечит.....	Au, Pd	До 5% Os и
	Ауросмирид.....	Au, Ir, Os	5,7% Ir

В рудах самородное золото находится в виде разнообразных, обычно неправильных по форме выделений: крючковатых, проволочных, прожилковых, губчатых, чешуйчатых, дендритных, зернообразных и т. д.

Крупность частиц самородного золота изменяется в широком диапазоне — от мельчайших частиц невидимых даже под микроскопом, до гигантских самородков массой 10—100 кг. Последние однако встречаются исключительно редко. Подавляющая масса золота присутствует в рудах в виде мелких частиц, обычно мельче 0,5—1,0 мм.

Крупность золота — одно из его важнейших технологических свойств. По крупности частиц золото можно разделить на следующие технологические виды:

а) крупное золото — частицы крупнее 0,1 мм (> 100 мкм), сравнительно легко освобождающиеся при измельчении от связи с рудными материалами

(свободное золото) и извлекаемые методами гравитационного обогащения (очень крупные: 1-5 мм; самородки - крупнее 5 мм);

б) мелкое золото -размер вкраплений от 0,1 до 0,001 мм (от 100 до 1 мкм) - при измельчении частично освобождается, частично остается в сростках с минералами; свободное мелкое золото хорошо флотирует и быстро растворяется при цианировании, но трудно извлекается гравитационной концентрацией; мелкое золото в сростках хорошо извлекается цианированием, а при флотации извлекается вместе с вмещающими минералами;

в) тонкодисперсное золото — размер частиц меньше 0,001 мм (< 1 мкм);

г) субмикроскопическое золото — размер частиц меньше 0,1 мкм.

Последний обычно характерно для сульфидных руд.

Крупное золото при измельчении руды освобождается от связи с минералами, образующиеся свободные золотины легко улавливаются при гравитационном обогащении, но плохо флотируются и медленно растворяются при цианировании. Мелкое золото в измельченной руде частично находится в свободном состоянии, а частично — в сростках с другими минералами. Мелкое свободное золото хорошо флотируется, быстро растворяется при цианировании, но с трудом извлекается гравитационными методами обогащения. Мелкое золото в сростках также успешно переходит в раствор при цианировании, но почти не извлекается при гравитационном обогащении. Флотационная активность такого золота определяется флотационной активностью связанного с ним минерала. Тонкодисперсное золото, ассоциированное в большинстве случаев с сульфидами, при измельчении руды вскрывается лишь незначительно, основная его масса остается в минерал-носителях, чаще всего в пирите и арсенопирите. При цианировании такое золото не растворяется, в процессах гравитационного и флотационного обогащения извлекается вместе с минералами-носителями.

Руды, содержащие тонкодисперсное золото, относятся к категории упорных и перерабатываются специальными методами.

Довольно часто частицы золота покрыты пленками из оксидов железа или марганца, аргентита (Ag_2S), ковеллина (CuS), галенита (PbS) и некоторых других минералов. Пленки на золотилах могут образоваться также в результате наклепа минеральных частиц в процессе измельчения руды. Поведение такого золота в технологических операциях зависит от характера пленок. Сплошные и плотные пленки препятствуют растворению при цианировании. Если покрытия пористы или занимают только часть поверхности, то цианирование возможно, но протекает с меньшей скоростью. При гравитационном обогащении крупное, покрытое пленками золото, подает в концентрат, однако, дальнейшее извлечение его из концентрата требует применения

специальных методов. При флотационном обогащении золотины с покровными образованиями, как правило, флотируются хуже, чем с чистой поверхностью. Наличие пленок на золотине необходимо учитывать при выборе технологической схемы переработки руды.

1.3.2. Минералы серебра

Как и золото, серебро встречается в природе в самородном состоянии. Однако значительно чаще оно находится в рудах в форме минералов, представляющих собой химические соединения, что обусловлено большей химической активностью этого металла по сравнению с золотом.

Известно свыше 60 минералов серебра, которые можно разделить на следующие основные группы:

- 1) самородное серебро и природные сплавы серебра с золотом (кюстелит, электрум);
- 2) сульфиды, например, аргентит Ag_2S , шромейерит AgCuS ;
- 3) сульфосоли, например, пираргирит Ag_3SbS_3 , прустит Ag_3AsS_3 , стефанит Ag_5SbS_4 и др.;
- 4) антимиониды и арсениды, например, дискразит Ag_3Sb ;
- 5) теллуриды и селиниды: гессит Ag_2Te , науманнит Ag_2Se , петцит Ag_3AuTe_2 и др.;
- 6) галоиды и сульфаты: кераргирит AgCl , аргентоярозит $\text{AgFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ и др.

Наиболее важными минералами серебра, имеющими промышленное значение, являются самородное серебро и его природные сплавы с золотом, аргентит, прустит, кераргирит. Кроме того, серебро часто присутствует в сульфидных рудах цветных металлов как примесь в галените PbS и других минералах.

Контрольные вопросы.

1. Охарактеризуйте виды месторождений золотосодержащих руд.
2. Чем отличаются экзогенные месторождения от эндогенных месторождений?
3. Какие еще типы месторождений золота вы знаете?
4. Приведите примеры самых крупных месторождений золота по мировому сообществу.
5. Какие месторождения характерны для нашей республики?
6. Перечислите минералы золота, которые имеют промышленное значение.

ГЛАВА 2. ПОДГОТОВКА К МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОМУ ПЕРЕДЕЛУ ЗОЛОСОДЕРЖАЩИХ РУД

2.1. Процессы подготовки руд, содержащих золото и серебро к переработке и процессы их обогащения.

Для извлечения золота и других ценных компонентов из золотых руд используют различные обогатительные гидрометаллургические и пирометаллургические методы: ручную сортировку, гравитационное обогащение, флотацию, амальгамацию, цианирование, плавку. Чаще эти методы применяют в сочетании друг с другом, то есть обработка руд по комбинированным схемам. Выбор метода обогащения золотосодержащих руд зависит от вещественного состава, наиболее характерных свойств отдельных минералов, входящих в его состав, а также размеров и характера вкрапленности. Схемы обработки включают так же подготовительные операции: дробление, измельчение, классификацию, обесшламливание, обжиг.

На большинстве современных золотоизвлекательных фабрик дробление руд осуществляют в две или три стадии.

В настоящее время золото и серебро извлекают из коренных руд либо с помощью гидрометаллургических процессов, либо с применением комбинированных схем, в которых большую роль играют приемы обогащения различными методами. Так как добытая руда представляет собой крупные куски (до 500-1500 мм), то есть ее прежде всего дробят и измельчают.

1. Дробление и измельчение.

Задача этих операций полное или частичное раскрытие зерен золотосодержащих минералов, в основном частиц самородного золота, и приведения руды в состояние, обеспечивающее успешное протекание последующих обогатительных и гидрометаллургических процессов. Операции дробления, и особенно тонкого измельчения, энергоемкие и расходы на них составляют значительную долю общих затрат на переработку руды (от 40 до 60%). Поэтому нужно иметь в виду, что измельчение всегда нужно заканчивать на той стадии, когда благородные металлы окажутся достаточно вскрытыми для окончательного их извлечения или для промежуточной их концентрации.

Поскольку основной процесс извлечения золота и серебра для большинства руд – гидрометаллургические операции, то необходимая степень измельчения должна обеспечить возможность контакта растворов с раскрытыми зернами золотых и серебряных минералов. Достаточность вскрытия этих минералов для данной руды обычно определяется предварительными лабораторными технологическими испытаниями по извлечению благородных металлов. Для этого пробы руды подвергают технологической обработке после

различной степени измельчения с одновременным определением извлечения золота и сопутствующего ему серебра. Ясно, что чем тоньше вкрапленность золота, тем глубже должно быть измельчение. Для руд с крупным золотом обычно бывает достаточно грубого измельчения (90% класса 0,4мм). Но поскольку в большинстве руд наряду с крупным золотом присутствует и мелкие, то чаще всего руды измельчают более тонко (до $-0,074$ мм). В отдельных случаях руду приходится подвергать еще более тонкому измельчению (до $0,044$ мм). Экономически целесообразную степень измельчения устанавливают с учетом ряда факторов:

- 1). степень извлечения металла из руды;
- 2). возрастанию расхода реагентов при более интенсивном измельчении;
- 3). затратам на дополнительное измельчение при доведении руды до заданной крупности;
- 4). ухудшение сгущаемости и фильтруемости тонкоизмельченных руд и связанных с этим дополнительных расходов на операции сгущения и фильтрования.

Схемы дробления и измельчения варьируют в зависимости от вещественного состава руд и их физических свойств. Как правило руду вначале подвергают крупному и среднему дроблению в щековых и конусных дробилках с поверочным грохочением, иногда применяют третью стадию мелкого дробления, осуществляемую в короткоконусных дробилках. После двухстадийного дробления обычно получают материал крупностью – 20 мм, после трехстадийного крупность материала иногда снижается до 6 мм.

2. Дробленный материал поступает на мокрое измельчение, которое чаще всего осуществляют в шаровых и стержневых мельницах. Руды обычно измельчают в несколько стадий. Наибольшее распространение получило двухстадийное измельчение, причем для первой стадии предпочитают использовать стержневые мельницы, которые дают более равномерный по крупности продукт, с меньшим его переизмельчением.

В настоящее время на золотодобывающих предприятиях как в СНГ, так и зарубежом, в цикле рудоподготовки большое распространение получило рудное и рудно-галечное самоизмельчение. При рудном самоизмельчении измельчительной средой является не классифицированные по крупности куски самой измельчаемой руды, предусмотрен некоторый контроль за верхним размером кусков. В случае рудно-галечного самоизмельчения, измельчительной средой является специально выделенная по крупности фракция кусков измельченной руды (галя).

Рудное измельчение осуществляется в воздушной и водной среде в специальных мельницах, у которых с обычными шаровыми мельницами

соотношение диаметра к длине мельницы увеличено. Так как измельчительное действие кусков руды ниже чем стальных шаров, диаметр мельниц самоизмельчения достигает 5,5 – 11,0 м.

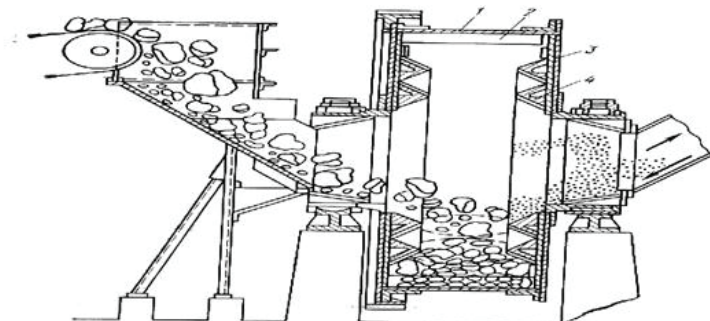


Рис.2.1. Мельница "Аэрофол" для сухого самоизмельчения

Для сухого самоизмельчения применяют мельницу Аэрофол. (рис.2). Она представляет собой короткий барабан 1, установленный на массивном фундаменте. На внутренней поверхности барабана вдоль ее образующей установлены на некотором расстоянии одна от другой полки 2 из двутавровых балок или рельсов, которые при вращении барабана поднимают куски руды. Падая, куски дробят находящуюся внизу руду, и кроме того, ударяясь о полки при падении, крупные куски раскалываются. На торцевых крышках 3 барабана укреплены направляющие кольца 4 треугольного сечения, назначение которых сводится к направлению кусков в середину барабана. Скорость вращения мельницы составляет 80-85% критической.

На рис.2.2. приведена схема установки мельницы "Аэрофол" в замкнутом цикле с классификатором.

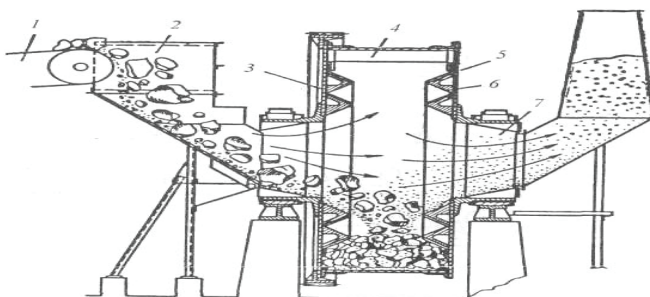


Рис.2.2. Мельница "Аэрофол" для сухого самоизмельчения
1 - конвейер; 2 - приемная воронка; 3 - торцевые крышки;

4 - балки-ребра; 5 - барабан; 6 - кольца; 7 - воздушный классификатор

Руда из бункера питателем и конвейером 1 подается в загрузочную воронку 2 мельницы по трубопроводу воздушным потоком, создаваемым вентилятором, подается в классификатор 7. Крупный материал из классификатора по конвейеру подается обратно в мельницу. Мелкий материал из классификатора идет в циклоны, в которых из воздушного потока выделяются частицы требуемой крупности. Готовый продукт разгружается в бункер и питателем подается в контактный чан, в котором подготавливается пульпа для последующих технологических операций. Воздух из циклона через калорифер подается вентилятором в мельницу.

Измельчение руд в мельницах "Аэрофол" обеспечивает получение более однородного по крупности продукта по сравнению с измельчением в обычных шаровых мельницах. В мельницах "Аэрофол" снижается переизмельчение руды, что улучшает фильтруемость и сгущаемость получаемых пульп. После измельчения в этих мельницах улучшаются также показатели гидрометаллургической обработки: снижается расход реагентов (цианида) на 35 %, повышается извлечение золота (до 4%). Сухое бесшаровое измельчение золотых руд в ряде случаев экономичнее. Однако, оно предъявляет жесткие требования к содержанию влаги в руде (не более 1,5-2%). Повышение влажности резко снижает эффективность процессов измельчения и классификации. Кроме того, сухое измельчение сопровождается пылеобразованием, что требует развитой системы пылеулавливания, ухудшает условия труда. Поэтому более распространенным является самоизмельчение в водной среде.

Мокрое рудное самоизмельчение осуществляется в мельницах «Каскад» (рис.2.3.). Эта мельница имеет короткий барабан с коническими торцевыми крышками, пустотелыми цапфами барабан опирается на подшипники. Руда из мельницы разгружается через решетку. Мельницы «Каскад» работают в замкнутом цикле с механическим классификатором или гидроциклонами.

Рудно-галечное самоизмельчение осуществляется, как правило, в водной среде. Конструкции рудно-галечных и шаровых мельниц с разгрузкой через решетку схожи.

Крупность рудной гали, используемой в качестве измельчительной среды, определяются стадией измельчения. На первой стадии измельчения обычно используют гали крупностью $-300+100$ мм, на второй – $100+25$ мм. отсева гали выполняют на грохотах. Форма гали для измельчения не имеет значения. Для повышения производительности мельниц применяют иногда догрузку шаров (7-8%), а также удаление осколков рудной гали.

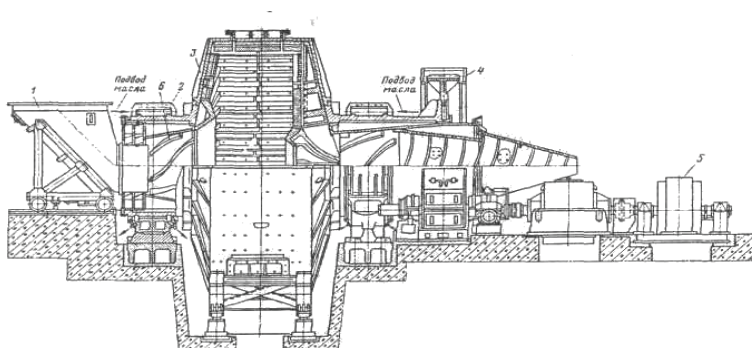


Рис.2.3. Мельница для мокрого самоизмельчения: 1 - откатная загрузочная воронка; 2 - подшипник; 3 - корпус мельницы; 4 - зубчатый венец привода; 5 - электродвигатель; 6 - спираль подачи пульпы

Применение самоизмельчения при переработке золотосодержащих руд имеет ряд существенных преимуществ по сравнению со стандартными способами:

- 1). в ряде случаев позволяет отказаться от среднего и мелкого дробления руды;
- 2). уменьшает расход стали (шаров, стержней) на измельчение руды;
- 3). снижает расход реагентов при дальнейшей переработки измельченной руды;
- 4). уменьшает удельный расход электроэнергии;
- 5). повышает производительность труда;
- 6). увеличивает извлечение золота.

В схемах обработки золотых руд значительное место занимают операции классификации измельченного материала по крупности. В последнее время на большинстве ЗИФ В качестве классифицирующего аппарата на всех стадиях обработки в том числе, в замкнутом цикле первичного извлечения, место спиральных, речных и чашевых классификаторов широкое распространение получили гидроциклоны разных конструкции.

Золотые руды перед гидрометаллургической или обогащением флотации обесшламвливают, если шламы обеднены золотом и отрицательно влияют на технологические операции. Для обесшламвливания используют гидроциклоны или сгустители.

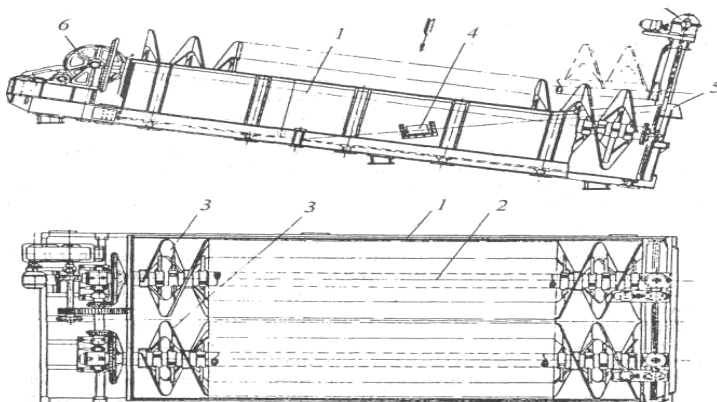


Рис.2.4. Двухспиральный классификатор

1 - корыто; 2 - вал; 3 — спирали; 4 - питающий желоб;
5 - сливной желоб; 6 - привод; 7 - подъемное устройство.

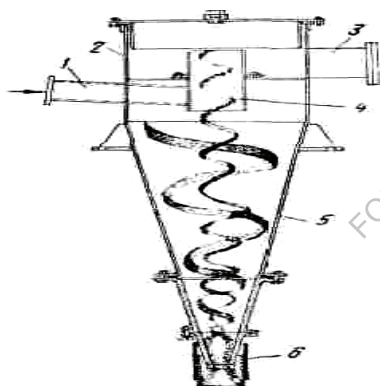


Рис.2.5. Схема гидроциклона:

1 - питательный патрубкок; 2-
цилиндр; 3- сливной патрубкок; 4-
карман сливного патрубкок; 5-
конусы; 6- конус из колец;

Таковыми приёмами иногда удаляются в отвал до 30-40% резко обеднённого материала, что не только улучшает технологические показатели, но и сокращают объем аппаратуры для проведения последующих операций.

Контрольные вопросы.

1. Каковы преимущества самоизмельчения, по сравнению со стандартными способами измельчения?
2. Преимущества гидроциклонов по сравнению с механическими классификаторами?

3. Функции операций дробления и измельчения руды?
4. Какие факторы определяют экономичность степеней измельчения?
5. Почему дробление, грохочение, измельчение и классификацию называют подготовительными процессами, ведь эти процессы занимают значительное место в общем процессе обогащения полезных ископаемых? Почему их нельзя назвать основными процессами?

2.2. Гравитационный способ извлечения золота из руд.

Благородные металлы характеризуются высокой плотностью, намного превышающей плотность минералов вмещающей породы. Поэтому для извлечения самородных благородных металлов из руд эффективны гравитационные процессы.

В большинстве золотосодержащих руд содержится определенное количество крупного свободного золота (+0,1) мм, которое плохо извлекается не только флотационным обогащением, но и при гидрометаллургической переработке. Поэтому предварительное выделение его гравитационным обогащением в начале технологического процесса позволяет снизить потери золота с отвальными хвостами и выделить часть его в виде быстро реализуемого золото-содержащего концентрата.

В современной практике извлечения золота из руд коренных месторождений применяют следующие основные аппараты для гравитационного обогащения: отсадочные машины, шлюзы с мягким покрытием, концентрационные столы, барабанные концентраторы, короткоконусные гидроциклоны.

Извлечение золота в отсадочных машинах. Обогащение отсадкой основано на разделении минеральных зерен по плотности в воде, колеблющейся

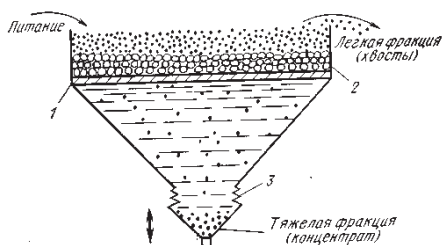


Рис. 2.6. Отсадочная машина.

(пульсирующей) относительно разделяемых зерен в вертикальной плоскости. Пульсация среды создается специальным приводным механизмом.

Измельченная руда (рис.2.6) в виде пульпы подается на решето 1 отсадочной машины. При обогащении мелкого материала на решето предварительно укладывают слой искусственной постели 2 из другого материала. Плотность материала искусственной постели должна быть меньше плотности тяжелого минерала разделяемой смеси и больше плотности легкого. При обогащении золотых руд в качестве постели обычно используют металлическую дробь или гематитовую руду. Крупность частиц постели принимается в 3-6 раз больше максимальной крупности частиц обогащаемого материала. Пульпа исходного материала движется по постели вдоль решета. Под действием силы тяжести частицы твердого стремятся осесть на постель, но скорость осаждения у них различна. У тяжелых частиц она больше, чем у легких. При восходящем потоке воды частицы золота отстают от легких частиц пустой породы при движении их с водой вверх.

При нисходящем потоке частицы золота успевают продвинуться к решету, опережая легкие частицы. При повторении пульсаций воды, создаваемых диафрагмой 3, материал расслаивается по плотности: частицы золота и других тяжелых минералов проваливаются сквозь постель и разгружаются под решето, легкие зерна пустой породы остаются на поверхности постели и разгружаются через сливной порог. Вода в отсадочную машину поступает с перерабатываемым материалом, кроме того, некоторое количество воды вводят дополнительно под решето.

Основными технологическими параметрами отсадочной машины, влияющими на извлечение золота и качество получаемого концентрата, являются характеристика искусственной постели, частота и размах пульсаций, скорость восходящего потока подрешетной воды, производительность машины, разжижение питания.

Отсадочные машины широко используют для улавливания свободного золота в цикле измельчения. При измельчении золотосодержащих руд мельницы, как правило, работают в замкнутом цикле с классификатором. Вскрывшиеся при измельчении частицы золота сами не измельчаются, так как золото ковкий металл. Поэтому крупные тяжелые частицы свободного золота будут накапливаться в циркулирующей нагрузке (классификатор-мельница). Для вывода свободного золота на разгрузке мельницы перед классификатором устанавливают отсадочные машины.

Основными достоинствами отсадочных машин являются возможность переработки неклассифицированного материала; высокая производительность

на единицу поверхности; возможность работы на пульпах с низким значением Ж: Т.

Отсадочные машины, устанавливаемые в цикле измельчения золотосодержащих руд, обычно обеспечивают получение черного концентрата при выходе от десятых долей до нескольких процентов и извлечении свободного золота до 20—40 % и более в зависимости от крупности золота в исходной руде.

Извлечение золота на шлюзах. Концентрационные шлюзы являются простейшим обогатительным аппаратом, применяемым для извлечения свободного золота из руд и россыпей.

Шлюз представляет собой желоб прямоугольного сечения, имеющий небольшой уклон в горизонтальной плоскости. На дне желоба уложено специальное покрытие (ворсистая ткань, резиновые коврики и т. п.), предназначенное для удержания осевших на дно минеральных зерен.

Пульпа измельченной руды подается в головную верхнюю часть шлюза. При движении в наклонном потоке по шлюзу зерна исходного материала расслаиваются по плотности и крупности. При этом на поверхности шлюза осаждаются преимущественно тяжелые частицы золота, а также часть крупных легких минералов. Периодически с поверхности шлюза производят съем осевшего концентрата.

Частицы твердого материала транспортируются в шлюзе потоком воды, так как угол продольного наклона дна аппарата к горизонтальной плоскости значительно меньше угла трения частиц (угол, при котором частицы скользят по наклонной плоскости в покоящейся жидкости под действием силы тяжести).

Перемещение твердых частиц потоком жидкости по наклонной поверхности шлюза происходит тремя способами: 1) влечением по дну или поверхности зерен, ранее отложившихся вследствие качения или скольжения; 2) скачкообразным движением с периодическим касанием дна и частично во взвешенном состоянии; 3) движением во взвешенном состоянии.

Основными технологическими параметрами шлюзов, влияющими на показатели извлечения золота, являются длина и уклон шлюза, характер покрытия его дна, разжижение пульпы, частота сполоска.

Практикой установлено, что улавливание крупных тяжелых частиц происходит на первом метре длины шлюза. Улавливание более мелких зерен растягивается по длине, и поэтому для улавливания мелкого золота применяют длинные шлюзы.

На золотоизвлекающих фабриках длина шлюзов с мягким покрытием составляет обычно 3 — 4 м. Угол наклона (уклон) шлюза зависит от характера перерабатываемого сырья, разжижения пульпы, применяемого покрытия и

нагрузки на шлюз. При прочих равных условиях чем больше угол наклона шлюза, тем меньше извлечение золота, но тем богаче по золоту получаемый концентрат. Как правило, оптимальный угол наклона шлюза подбирают опытным путем. Наклон неподвижных Шлюзов составляет от 12 до 17 % (120—170 мм на 1 м длины шлюза).

Покрытия, употребляемые для улавливания золота па шлюзах, отличаются большим разнообразием. Чаще всего в качестве покрытия применяют грубую хлопчатобумажную ткань с рубчатым ворсом — кордерой. Кроме того, употребляют рифленую резину, сукно, груботканые шерстяные ткани, войлок, а для концентрации тонких сульфидов - брезент, парусину. В последние годы за рубежом широко используют коврики из губчатого натурального каучука — линатекса.

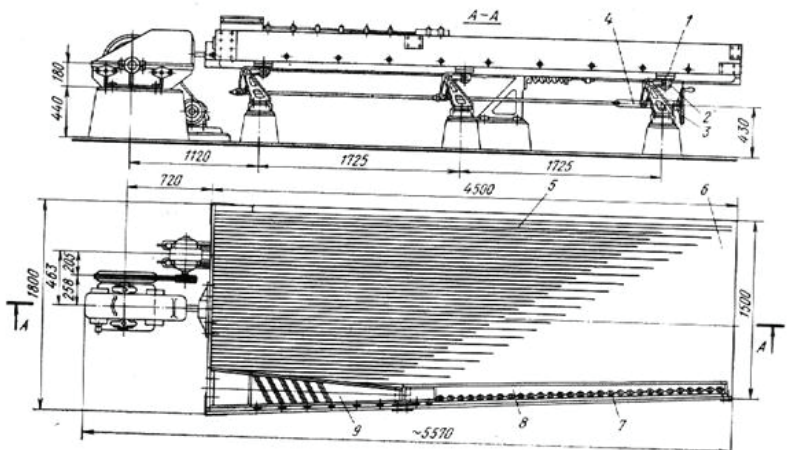
Разжижение пульпы на шлюзах определяется, в основном, максимальной крупностью частиц перерабатываемого материала. Более крупный материал требует большего разжижения. На практике оно колеблется в широких пределах ($J: T = 2,5—10$).

По мере осаждения концентрата улавливающая способность шлюза снижается. Поэтому периодически проводят сполоск аппарата. Частота сполоска определяется конструкцией шлюза, типом покрытия и характером перерабатываемого материала. При прочих равных условиях увеличением частоты сполоска увеличивается извлечение золота, но качество получаемых концентратов ухудшается.

Преимущество шлюзов по сравнению с отсадочными машинами состоит в их способности улавливать более мелкое золото и низких капитальных затратах на установку. Главный недостаток шлюзов заключается в трудоемкости их эксплуатации и низкой производительности на единицу площади [$2—20 \text{ т}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$].

Извлечение золота на концентрационных столах. Как правило, черновые гравикоцентраты подвергаются дополнительной доводке (перечистке). Для этой цели чаще всего используют концентрационные столы.

Обогащение (концентрация) на столах — это процесс разделения минеральных частиц по плотности в тонком слое воды, текущей по слабонаклонной плоскости (деке), совершающей возвратно-поступательное движение в горизонтальной плоскости в направлении, перпендикулярном направлению движения воды.



Концентрационный стол СКМ-1

1 — опорная пластина; 2 — роликовая опора; 3 — маховик хвостового механизма; 4 — винт; 5 — рифляк; 6 — дека; 7 — подвижные планки для регулирования подачи воды; 8 — лоток для смывной воды; 9 — загрузочная коробка

Рис.2.7. Концентрационный стол СКМ-1

Дека (рис. 2.7.) концентрационного стола обычно выполнена в виде трапеции или параллелограмма (диагональная) и имеет регулируемый поперечный наклон. На поверхности деки закрепляются продольные планки (рифли).

Минеральные частицы, поступившие на стол, подвергаются воздействию сил, сообщаемых приводом, смывному действию воды, текущей тонким слоем по уклону поперек деки, и силы тяжести. Под действием силы тяжести частицы оседают на поверхности деки и под влиянием сотрясений деки в межрифлевом пространстве происходит расслоение материала. Мелкие тяжелые частицы оказываются внизу, поверх них ложатся крупные тяжелые и мелкие легкие частицы, а на самом верху — крупные легкие.

Основными технологическими параметрами концентрационных столов являются частота колебаний и ход деки, угол наклона, тип парифления, производительность, разжижение питания, расход смывной воды.

Основным достоинством концентрационных столов является то, что они позволяют получать богатые концентраты при высоком извлечении золота. Однако, поскольку обогащение на столах осуществляется в тонком слое воды, производительность этих аппаратов низкая. Поэтому на золотоизвлекательных

фабриках концентрационные столы применяют только в качестве перечистных аппаратов, как правило, для перечистки концентратов отсадочных машин.

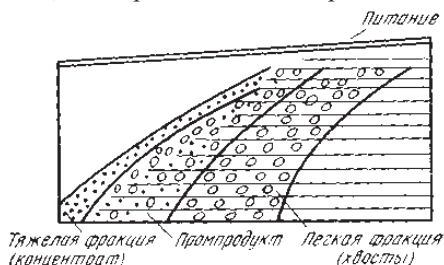


Рис.2.8. Гравитационное обогащение золотосодержащих руд

Барабанные концентраторы и короткоконусные гидроциклоны.

Барабанные концентраторы и короткоконусные гидроциклоны применяют на ЗИФ для вывода свободного золота в цикле измельчения.

Барабанный концентратор представляет собой полый цилиндр, внутренняя поверхность которого имеет резиновое покрытие с нарифлениями высотой 2—4 мм. Направление нарифлений составляет угол 15° с образующей цилиндра. Барабан устанавливается под углом $7-9^\circ$ к горизонту и вращается вокруг своей горизонтальной оси с частотой вращения 2—6 об/мин. Внутри барабана помещены верхний и нижний оросители и желоб для концентрата. Исходный материал в виде пульпы подается в верхний конец барабана. При движении материала вниз происходит его расслаивание; для лучшего расслаивания подается дополнительно вода через нижний ороситель. Частицы золота и других тяжелых минералов, опустившиеся на поверхность барабана, захватываются нарифлениями и транспортируются кверху, где смываются водой из верхнего оросителя в желоб для концентрата. Легкие зерна пустой породы выносятся потоком снизу барабана.

Барабанный концентратор улавливает более тонкое золото, чем отсадочная машина и отличается большей производительностью, чем шлюзы.

На золотоизвлекательных заводах стран СНГ для гравитационного обогащения золотых руд применяют гидроциклоны с большим углом у вершины конуса, так называемые короткоконусные гидроциклоны (рис.). В отличие от обычных остроконусных (классифицирующих) гидроциклонов, в них пристеночный материал, двигаясь по стенкам конуса к разгрузочному отверстию (как по наклонной плоскости), обогащается тяжелыми частицами. Производительность этих гидроциклонов по сравнению с отсадочными машинами выше и при выходе песков, равном

выходу концентрата отсадки, они извлекают больше золота за счет улавливания мелких частиц.

Гравитационные концентраты, получаемые при переработке коренных руд содержат от 100 до 500 г/т золота. Эти концентраты иногда передают на заводы цветной металлургии (свинцовые или медные), где используются как флюсующие добавки при плавке или конвертировании. Золото и серебро при этом извлекают попутно с основным металлом. Но чаще всего гравито-концентраты перерабатывают на самих ЗИФ. Для этого гравито-концентраты либо подвергают амальгамации либо после глубокой гравитационной перечистки плавят с добавкой флюсов с получением конечного продукта— черного золота.

Контрольные вопросы.

1. Какие продукты получаются при гравитационном обогащении?
2. Перечислите аппараты для гравитационного обогащения?
3. Преимущества гравитационного обогащения?

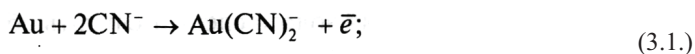
ГЛАВА 3. МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД

3.1. Физико-химические основы процесса цианирования золотых руд.

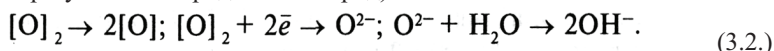
Основным методом извлечения золота из упорных руд и концентратов, кеков выщелачивания является цианирование. Сущность этого метода заключается в выщелачивании (растворении) золота с помощью разбавленных растворов цианистых солей щелочных и щелочноземельных металлов в присутствии окислителя (кислород, перекисные соли, озон и т.д).

Как известно, растворение золота, серебра и их сплавов происходит, если в растворе присутствуют щелочной цианид и кислород. При переходе ионов металла в раствор в самом металле накапливаются электроны. Чтобы избежать поляризации, должен идти процесс, основанный на ассимиляции электронов и эквивалентного количества ионов, образующихся при переходе в раствор атомов металла. Таким процессом в случае растворения в цианистых щелочных растворах является восстановление кислорода с образованием гидроксила. Этот процесс растворения золота (или серебра) и его сплавов с сопутствующим восстановлением кислорода может быть представлен так:

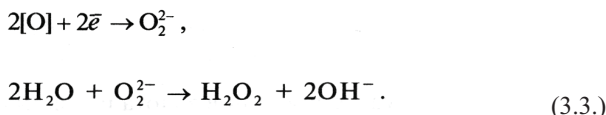
1) на анодных участках поверхности золота происходит образование комплексного иона и освобождение электрона



2) на катодных участках в результате освобождения избыточных электронов на аноде происходит восстановление кислорода, растворенного в воде (т.е. образуется кислородный электрод):



Восстановление кислорода может идти также в следующие две стадии с образованием (в качестве промежуточного продукта реакции) аниона перекиси водорода:



В дальнейшем происходит восстановление этого промежуточного продукта с образованием гидроксильных ионов:

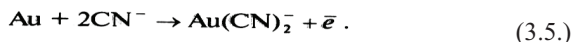


Из перечисленных реакций более медленной является восстановление кислорода, которое значительно быстрее проходит в присутствии серебра или хотя бы его примеси к золоту, чем на поверхности чистого золота.

Это интересное явление, имеющее большое практическое значение, можно объяснить следующим образом. В ряде стадий процесса восстановления кислорода медленнее других происходит диссоциация молекулы O_2 с образованием атомарного кислорода. Данный процесс значительно ускоряется серебром вследствие адсорбции кислорода, в результате чего на поверхности серебра и сплава золота с серебром образуется оксидная пленка Ag_2O . Несомненно, что не только химическое взаимодействие с серебром, но и адсорбция кислорода на его поверхности (как первая стадия химической реакции) приводят к диссоциации молекулы кислорода: $[\text{O}]_2 \rightarrow 2[\text{O}]$, что значительно ускоряет дальнейший процесс, заканчивающийся образованием иона гидроксила. В зависимости от условий растворения лимитирующим фактором кинетики процесса может быть или скорость диффузии молекулы кислорода, или скорость восстановления кислорода на поверхности металла.

Основной причиной растворения золота следует считать образование комплексного иона $\text{Au}(\text{CN})_2$ (или в случае серебра $\text{Ag}(\text{CN})_2$). Указанное свойство золота и серебра соответствует высоким значениям свободной энергии образования их комплексных ионов при растворении в цианистых растворах. Свободная энергия образования иона $\text{Au}(\text{CN})_2$ равна $\sim 277,875$ кДж,

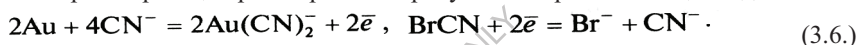
а иона $\text{Ag}(\text{CN})_2$ составляет $\sim 289,100$ кДж. Комплексный ион образуется вследствие диффузии ионов цианида к поверхности металла. Они вытесняют молекулы воды из поверхностного слоя и реагируют с металлом, образуя при этом комплексный анион золота, переходящий в раствор:



Таким образом, вследствие удаления ионов золота из двойного слоя происходит освобождение валентных электронов, и золото, отдавая электроны, создающие гальванический ток в микроэlemente, становится анодом. На катодных участках происходит восстановление кислорода, при этом в некоторых количествах образуется перекись водорода.

Кислород в этом процессе может быть заменен другими окислителями, например перекисью натрия, перекисью бария, озоном и даже таким веществом, как бромистый цианид.

Значение кислорода в процессе растворения становится понятным при рассмотрении реакции растворения в присутствии бромистого цианида:



Отсюда видно, что кислород, так же как и любое заменяющее его вещество в данной реакции, необходим для ассимиляции избыточных электронов, которые накапливаются в результате перехода в раствор ионов металла.

Вещества, заменяющие кислород, могут оказаться полезными в различных частных случаях цианистого процесса. Однако основной и наиболее распространенный вид окислителя — кислород, которым пока пользуются в естественной смеси с азотом, а не в чистом виде.

Поверхность растворяющегося металла или его сплава окружена слоем раствора с пониженной концентрацией веществ, расходуемых на растворение. Уменьшение концентрации одного из этих веществ ниже эквивалентного значения (по отношению к другому) замедляет процесс растворения. Отсутствие кислорода в растворе совершенно прекращает растворение металла, несмотря на наличие достаточной концентрации цианида.

2. Диффузия кислорода в направлении к растворяющемуся металлу связана прежде всего с диффузией из газовой фазы в жидкость. На границе раздела газа и жидкости имеются два пограничных слоя — газовый и жидкий, которые оказывают сопротивление переходу газа в раствор. В первом слое диффузия происходит в зависимости от разности концентраций газа по обе стороны слоя. При диффузии через жидкий пограничный слой определяющей причиной является разность концентраций газа на поверхности и во всей массе жидкости вне пределов пограничного слоя. Переход газа из газовой фазы в

жидкую представляет собой первую стадию растворения газа в жидкости. Скорость такого перехода целиком зависит от сопротивления пленки пограничного слоя и скорости диффузии.

В случае растворения кислорода, представляющего собой труднорастворимый газ, сопротивление определяется жидким пограничным слоем. Следовательно, основным фактором, обуславливающим повышение концентрации кислорода в растворе, является повышение его парциального давления.

При растворении кислорода в воде или слабом растворе цианистой соли движущая сила, вызывающая диффузию через газовый пограничный слой, пропорциональна разности концентраций кислорода в газовой фазе и на поверхности раздела:

$$R'_d = K_r(P_r - P_{ж}), \quad (3.7.)$$

где K_r - коэффициент диффузии через пленку газа; P_r - концентрация газа в газовой фазе, или парциальное давление газа, ат^н; $P_{ж}$ - концентрация кислорода в пограничном слое газа, или парциальное давление кислорода, ат.

В соответствии с этим сила, вызывающая диффузию через жидкий слой,

$$R''_d = K_{ж}(C_r - C_{ж}), \quad (3.8.)$$

где $K_{ж}$ - коэффициент диффузии через жидкую пограничную пленку; C_r - концентрация растворенного кислорода в пограничном слое жидкости г/см³; $C_{ж}$ - то же, внутри жидкой фазы.

Когда движущие силы диффузии в газовом и жидком пограничных слоях равны, то $R' = R''$ или

$$K_r(P_r - P_{ж}) = K_{ж}(C_r - C_{ж}). \quad (3.9.)$$

Рассмотрим условия равновесия для случая, когда кислород из воздуха поглощается водой при 18 °С и общем давлении в 1 ат. При насыщении воды кислородом в атмосфере чистого кислорода концентрация последнего в растворе равна 0,0000457 г/см³. Очевидно, концентрация кислорода на поверхностном слое может находиться в пределах от 0,0000457 г/см³ до 0.

В случае общего давления воздуха, равного 1 ат, парциальное давление кислорода P_r будет равно 0,2096 ат. Принимая условно $K_r = K_{ж}$, получаем:

$$P_{ж} = 0,2096 - (C_r - C_{ж}). \quad (3.10.)$$

Так как наибольшее значение $(C_r - C_{ж})$ достигает 0,0000457, можно принять величину P_r почти равной $P_{ж}$. Следовательно, концентрация газа на поверхности раздела весьма близка к концентрации кислорода во всей массе воздуха. Таким образом, решающим фактором, определяющим концентрацию кислорода в растворе, является давление, т.е. в соответствии с законом Генри

($C_{\text{ж}} = kP$) концентрация кислорода в растворе пропорциональна его парциальному давлению в окружающей атмосфере. Дальнейшее перемещение кислорода, растворившегося в поверхностном слое жидкости, происходит за счет конвекционных токов настолько интенсивно, что практически можно считать концентрацию его однородной во всех частях раствора.

Вторым условием, определяющим кинетику растворения, является диффузия через пограничный слой раствора на границе раздела металл — раствор. Вокруг поверхности растворяющегося металла находится прилегающий к ней слой раствора (толщиной 20-50 мкм) с пониженной концентрацией веществ, расходуемых на растворение. Толщина этой пленки раствора изменяется в зависимости от относительной скорости движения металла и раствора.

3. Весьма характерная зависимость интенсивности растворения металлического вещества от скорости перемешивания раствора демонстрирует, с одной стороны, диффузионный характер реакции растворения, а с другой, — влияние состава растворяющегося металлического вещества на скорость растворения. Максимальная скорость растворения для чистого золота наступает при скорости перемешивания раствора 200 об/мин, для сплава с 10% меди — при 300 и для сплава с 10% серебра — при 600 об/мин. Дальнейшее увеличение числа оборотов мешалки (без соответствующего повышения концентрации цианида) уменьшает скорость растворения золота, так как большой избыток кислорода пассивирует поверхность металла.

Другим фактором, влияющим на растворение золота, серебра и их сплавов является температура. Для скорости гетерогенных реакций, регулируемых процессами диффузии, температурный коэффициент меньше или равняется 1,5; изменение термического коэффициента растворения золота и серебра в зависимости от концентрации цианида в растворе показано в табл. II. 1.

Величина температурного коэффициента растворения показывает, что для чистого золота диффузионные процессы в реакции растворения преобладают, начиная с концентрации 0,1% KCN. Для серебра диффузионные процессы преобладают при всех концентрациях, но величина коэффициента возрастает при концентрациях KCN ниже 0,02%.

Изменение температуры влияет, с одной стороны, на растворимость кислорода, а с другой — на увеличение скорости диффузии.

При парциальном давлении кислорода 0,2 ат для раствора 0,25% KCN скорость растворения золота достигает максимума при 80 °C, но этот максимум изменяет свое значение в зависимости от концентрации раствора и от присутствующих в нем примесей. Для растворов низших концентраций этот

максимум соответствует более высокой температуре, а с повышением концентрации раствора

Таблица 3.1
Температурные коэффициенты растворения золота и серебра в цианистых растворах

Концентрация KCN, %	$\frac{V_T + (V_{T+10^\circ} - V_T)}{V_T}$		Концентрация KCN, %	$\frac{V_T + (V_{T+10^\circ} - V_T)}{V_T}$	
	золото	серебро		золото	серебро
0,01	3,00	1,24	0,10	1,32	1,10
0,02	13,63	1,06	0,15	1,33	1,08
0,05	7,97	1,07	0,25	1,28	1,10

смещается в сторону более низкой температуры. Таким образом, при установлении оптимального значения температуры следует учитывать влияние следующих факторов: 1) повышение растворимости кислорода с понижением температуры, 2) повышение скорости диффузии с возрастанием температуры и 3) усиление побочных реакций с повышением температуры, приводящих к разложению цианида.

Оптимальное значение температуры связано с концентрацией цианида в растворе и с побочными реакциями, влияющими на разложение цианистых соединений. Вследствие этого оптимальное значение температуры не превышает 45⁰С. Понижение температуры ниже 15⁰С всегда неэкономично.

На предприятиях гидрометаллургические процессы выщелачивания осуществляются двумя способами. Первый — совместное перемешивание с раствором всех классов, измельченной руды (агитация) в специальных аппаратах, получивших название агитаторов. Второй; способ — раздельная обработка более крупных классов руды, называемых песками (или, эфелями), в перколяционных чанах (перколяторах) путем просачивания через песок (перколяция). Более мелкие классы, называемые илами (или шламами), подвергаются цианированию агитацией.

Попытку применить диффузионную теорию растворения к определению скорости растворения золота в условиях обработки руд агитацией и перколяцией сделал Уайт. Он произвольно допустил, что химическая реакция на поверхности металла происходит настолько быстро, что при расчетах скорость растворения может не приниматься во внимание. В таком случае определение скорости растворения сводится к установлению скорости диффузии кислорода, так как последний присутствует в растворе в меньшей

концентрации, чем цианид. Если определять количество кислорода, необходимое для растворения золота, исходя из уравнения Эльснера



то для растворения 1 мг золота потребуется 0,0406 мг кислорода, что соответствует его количеству, содержащемуся в 5,8 см³ раствора при концентрации кислорода 7 мг/л. Очевидно, что такое соотношение может лимитировать скорость растворения золота.

Если исходить из уравнения Эльснера, то при концентрации кислорода, равной 8 мг/л (при обычных значениях температуры и давления), необходимо иметь в растворе количество цианида, соответствующее концентрации, равной 0,01302% KCN или 0,0098% NaCN.

Подсчет расхода цианида и кислорода на поверхности растворяющегося металла осложняется неодинаковой скоростью диффузии ионов первого и молекул второго. Кроме того, следует учесть необходимость иметь большее количество цианида в растворе, так как часть его не может быть использована вследствие неполной электролитической диссоциации и гидролиза.

Величина коэффициента диффузии кислорода (по Дею) равна 2,2 см/сут. Ниже приводится сопоставление этого коэффициента с другими коэффициентами диффузии в водном растворе при 18 °С:

Вещество.....	KCN	NaCN	O ₂	NaAu(CN) ₂
D, см/сут.....	1,49	1,18	2,20	0,8

Принимая отношение коэффициентов диффузии, равным 2,20/1,18, и учитывая, что отношение количества присутствующего цианида к активному равно 100/90, можно найти действительную концентрацию цианида в растворе, соответствующую скорости растворения.

Введение в раствор большего количества кислорода (> 9,5 мг/л) путем увеличения его парциального давления или добавления окислителя изменяет оптимальное значение концентрации цианистого раствора и повышает значение максимальной скорости растворения золота, соответствующей более высокой концентрации цианида. В случае меньшего содержания кислорода в растворе предельная скорость растворения достигается при пониженной концентрации цианида, и значение максимальной скорости растворения уменьшается. Кроме того установлено влияние химического состава металла на скорость его растворения.

Контрольные вопросы.

1. Объясните сущность растворения золота и серебра в цианистых растворах?

2. Перечислите факторы влияющие на процесс цианирования?
3. Меры борьбы для улучшения растворения благородных металлов?

3.2 Практика и оборудование цианидного процесса

Цианированию подвергают руды, концентраты, промпродукты, хвосты обогащения при содержании золота в них более 0,50 г/т, свободное золото в основном мелкое, тонкое и тонкодисперсное (-70 мкм + 20 мкм и -20 мкм соответственно) либо золото в сродках.

Свободное золото извлекают гравитационными методами. Для предотвращения расплющивания, деформации зерен золота и затирания поверхности свободных золотин рекомендуется раскрытое золото выводить между циклами измельчения гравитационными методами, если золото в сродках с сульфидами - то с применением межциклового флотации.

Для снижения расхода цианистых растворов на выщелачивание сопутствующих примесей (сера, железо и др.), и для удаления примесей, которые пассивируют процесс растворения золота (мышьяк, сурьма и др.) вводят дополнительные операции для предварительного удаления примесей перед цианированием: обжиг (сера), автоклавное и бактериальное выщелачивание (мышьяк, сурьма, сера, железо, цветные металлы). Применяют схемы обжиг - цианирование, автоклавное выщелачивание - цианирование, бактериальное выщелачивание - цианирование.

На предприятиях гидрометаллургические процессы выщелачивания осуществляются двумя способами: первый - перемешивание с раствором всей массы измельченной руды; второй - раздельная обработка более крупных классов руды +0,1-0,5 мм (пески или эфели) в перколяционных чанах путем просачивания раствора через песок. Более мелкие классы -0,1 мм (шламы или илы) подвергают цианированию агитацией.

Перколяция применима для материалов, допускающих естественную фильтрацию раствора — просачивание. Но в настоящее время превалирует агитационный (иловый) процесс, который легче автоматизируется и отличается большим извлечением золота. Агитационный процесс может применяться и для более крупного материала.

Существуют следующие разновидности процесса перколяции в зависимости от способа осуществления:

- 1) выщелачивание в чанах;
- 2) кучное выщелачивание;
- 3) подземное выщелачивание.

В металлургии благородных металлов применяются первые два способа, подземное выщелачивание применения не нашло.

Выщелачиванию в чанах подвергается материал, для которого скорость просачивания растворов составляет не менее 1,8 см/ч. Материал, уровень раствора над которым понижается медленнее, на практике считают невыгодным для обработки перколяцией. В некоторых случаях для ускорения перколяции и улучшения аэрации применяют отстаивание растворов. Скорость перколяции 2,5 см/ч считают удовлетворительной, а 7,5 см/ч и более — хорошей. На скорость перколяции оказывает большое влияние содержание глинистого материала. При увеличении содержания илов в плохо классифицированных песках происходит замедление фильтрации растворов, увеличение времени выщелачивания, увеличение количества влаги, задерживаемой материалом, и понижение степени извлечения золота. Перколяция производится в деревянных или железных чанах с ложным (фильтрующим) днищем (рис 9.). Вместимость чанов колеблется от десяти до нескольких тысяч тонн.

Чаны вместимостью до 500 т чаще всего изготавливают из деревянных клепок (брусков), до 1000 т - из железа или стальных листов, а свыше 1000 т - из железобетона. Чаны устанавливают на фундаменте. В днище чана имеются люки для разгрузки песков после выщелачивания. Ложное днище предназначено для того, чтобы на нем монтировать фильтр, на который насыпают материал для выщелачивания. Для этого на дно чана кладут ряд брусков на расстоянии 1 м один от другого, на первый ряд накладывают другой с промежуточным расстоянием 15 см. Сверху настилают круг из холста, диаметр которого больше диаметра чана, и на него помещают коксовые маты или циновки. Сверху матов помещают защитные деревянные рейки.

Большое внимание уделяется равномерности загрузки песков. Загрузка может осуществляться:

- 1) всухую (вагонетками, конвейерами);
- 2) гидравлическим путем посредством вращающегося распределителя;
- 3) гидравлическим путем с применением сливных желобов.

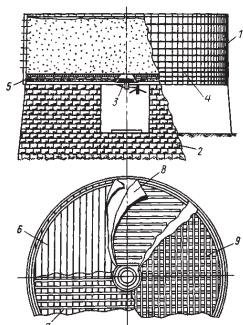


Рис.3.1. Перколяционный чан и конструкция днища:

1 — чан; 2 — фундамент; 3 — люк; 4 — стягивающие обручи; 5 — ложное днище; 6 — первый ряд брусьев; 7 — второй ряд брусьев; 8 — холст; 9 — защитные рейки

Растворы заливают периодически или непрерывно. Предпочитают периодическую заливку, так как в этом случае во время дренирования песка достигается лучшая аэрация нагрузки, необходимая для растворения золота. В этом случае, пропитав нагрузку раствором, дренируют его в течение нескольких часов, после чего производят заливку следующей порции раствора.

Растворы заливают в следующей последовательности:

- 1) крепкие растворы (концентрация цианида 0,1—0,2%, продолжительность контакта 12—24 ч, объем раствора 0,25—0,5 м³/т песка);
- 2) средние растворы (концентрация цианида 0,05-0,07%, продолжительность контакта 6-12 ч, объем раствора 0,25—0,4 м³/т песка);
- 3) слабые растворы (концентрация цианида 0,02—0,03%, объем раствора 0,25-1 м³/т песка);
- 4) промывные воды (общий объем растворов составляет 0,8-1,5 м³/т песка).

Иногда одну из двух первых стадий опускают.

Растворы можно заливать и с низа чана. В этом случае достигаются меньшее разбавление растворов, уменьшение продолжительности дренирования и более равномерное просачивание раствора через нагрузку песка.

3. Выщелачивание просачиванием – несложный и дешёвый способ цианирования. По сравнению с выщелачиванием перемешиванием он выгодно отличается простотой применяемого оборудования и малым расходом электроэнергии. Недостатком этого способа является невысокое (обычно 70-80%) извлечение золота и громоздкость оборудования, обусловленные необходимостью длительной обработки. В настоящее время

этот способ иногда применяют для переработки бедных руд, когда затраты на тонкое измельчение руды не окупаются стоимостью извлекаемого золота.

Контрольные вопросы.

1. Чем отличается цианированием просачиванием от цианирования перемешиванием?
2. В каких случаях используется цианирование просачиванием?
3. Преимущества и недостатки процесса?

3.3. Кучное выщелачивание золотосодержащих руд.

Сущность процесса заключается в том, что руда, уложенная в виде штабелей (кучи) на водонепроницаемом основании, орошается сверху цианистым раствором рис 3.2

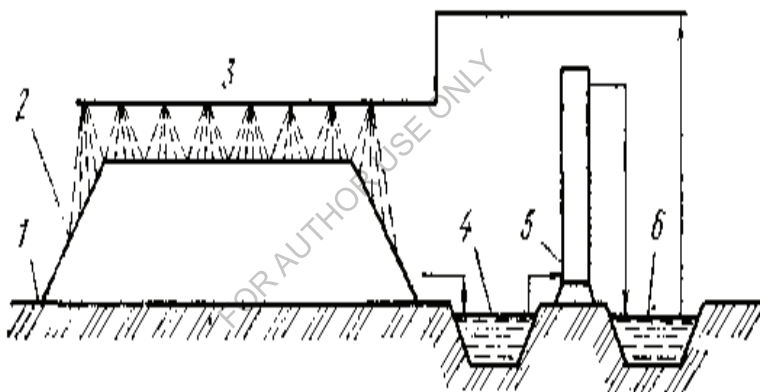


Рис. 3.2. Схема кучного выщелачивания:

1- площадка; 2- куча; 3-устройство для разбрызгивания цианистых растворов ; 4,6- ёмкости для сбора растворов; 5- устройство для отделения (выделения) металла из растворов.

Этот метод пригоден для переработки пористых руд и песков, структура которых доступна для просачивания растворов цианида по трещинам зернистого материала к свободным частицам золота. Наилучшие результаты (извлечение золота > 50 %) кучное выщелачивание показывает при использовании в качестве объекта выщелачивания руд коры выветривания (извлечение золота порядка 80..90 %), а также большей части окисленных руд, отвалов горных пород и лежалых хвостов. Менее пригодны для кучного выщелачивания первичные руды, в которых золото ассоциировано с сульфидами и присутствует сорбционно-активное углеродистое вещество.

Крупность материала для выщелачивания золота дробленной руды 5.. .20 мм, недробленной - до 100 мм.

Глинистые вещества снижают проницаемость для растворов, замедляют скорость процесса и уменьшают извлечение золота. Для таких руд рекомендуют проводить предварительное окомкование с добавкой цемента, цианида и извести.

Площадку для формирования штабелей в кучу покрывают слоем бетона, асфальта или утрамбованной глины; иногда применяют пленки из синтетических материалов. Уклон площадки для стока растворов (2...4 град). Отсыпку кучи ведут фронтальным погрузчиком или бульдозером. Куча имеет форму четырехугольной усеченной пирамиды. Высота кучи изменяется от 3 до 10(15) м, а вместимость по руде составляет 100...200 тыс.т и более.

Кучное выщелачивание в основном развивается в связи с необходимостью переработки отвалов, глинистых забалансовых руд и хвостов флотации золотоизвлекающих предприятий. Поэтому окомкование и агломерация являются весьма важными способами подготовки материала для кучного выщелачивания. Агломерации подвергают или весь дробленный материал или только часть отклассифицированной тонкой шламистой фракции.

Для получения агломерационного материала требуемого качества необходимо выдерживать:

- количество вяжущего (портланд цемента), добавляемого к исходной руде и извести;
- количество воды и цианидного раствора;
- время выдержки.

Прочность окатышей зависит также от типа минерального сырья и в частности от реакции обмена ионов натрия в глинистой составляющей руды на ионы кальция в цементирующей добавке. Возможно окомкование мелочи с крупными кусками и только мелочи в прочные окатыши. Глинистые руды окомковывают с помощью извести и портландцемента. Один портландцемент применяют для окомкования тонкого материала — хвостов, не содержащих глины или с малым её содержанием. Оптимальное содержание влаги при окомковании материала - 12 %, допустимые колебания - 8... 16 %. При большей влажности вяжущие добавки теряют способность формировать окатыши. Для золото-серебряных руд разработаны три типа агломераторов: ленточный, барабанный и чашевый.

На выбор площадки для формирования кучи влияют рельеф местности, тип грунта поверхности, положение грунтовых вод и питьевых водоисточников, климатические условия, расположение энергетических источников и транспортных коммуникаций, объем и геометрические формы

штабеля. Все это определяет технико-экономические показатели кучного выщелачивания (КВ).

Применяют три вида площадок: повторно используемые, постоянно наращиваемые и площадки под дамбовое выщелачивание. Размеры площадок определяются продолжительностью цикла выщелачивания. На площадках первого типа оптимальное время выщелачивания - до суток. Высота площадок второго типа может доходить при многократном наращивании до 60 м. Площадки дамбового выщелачивания применяют на местности с уклоном (седловины, впадины) и последующим подъемом площадки вверх по склону. Преимущества этого метода заключается в увеличении времени выщелачивания до нескольких лет.

Основание для укладки должно удовлетворять следующим требованиям: прочность и устойчивость при нагрузках рудной массы и техники; химическая стойкость к растворам выщелачивания; исключение утечки растворов. Используют три типа оснований: однослойные; двухслойные, имеющие два низкопроницаемых экрана; трехслойные, состоящие из трех низкопроницаемых экранов.

В качестве покрытия площадок используют разные материалы. Так, для наращиваемой площадки рекомендуют высокоплотный полиэтилен, гипалон, поливинилхлорид, глину, а для постоянно используемой площадки применяют асфальт, защищенную синтетику или глину. Неизменным материалом при выборе типа покрытий оснований являются геомембраны, покрытия из грунтов и специально обработанные грунты. Учитываются свойства геомембранных экранов (толщина, прочность, долговечность) и свойства покрывного и подстилающего материалов. При использовании грунтов оценивают их свойства (водопроницаемость, пластичность, химическую стойкость, обрабатываемость), а также эксплуатационные особенности - толщину экрана, подготовку грунтов (смешивание, уплотнение, влажность, набухание).

При двухслойном экране верхний слой - синтетический материал, нижний - грунтовый. Между экранами находится дренажная система из песка, гравелита или геотекстиля. Эксплуатационные качества глинистого экрана зависят от состава и характеристики материала. Чем выше содержание тонкозернистых частиц в материале, тем ниже проницаемость. Чем выше предел насыщенности влагой и величина пластичности, тем ниже проницаемость. Для глинистого экрана важны такие свойства, как уплотнение, водопроницаемость, а также вероятность повреждения.

Уплотняют глины укатыванием, трамбованием, виброуплотнением. Монтмориллонитовые глины имеют меньшую проницаемость, чем каолинитовые.

Грунтовые материалы для экранов могут быть улучшены при введении глин, химических добавок и т.д. Из глины в грунт добавляют бентонит, в качестве химических веществ используют нефтяную смолу, БИО-КЭТ-300. Рекомендуемая толщина улучшенного грунта для основания - не менее 15 см.

Большая часть экранов, используемых при КВ золота за рубежом, состоит из геомембран. Основной их частью являются полимеры, которые выполняются в виде кристаллических термопластиков, эластомеров и бутиловой резины, используют также тканые материалы. Наибольшее распространение получили двойные и тройные экраны с чередованием слоев геомембран и природных материалов. Схема строения слоев покрытия, образующих экраны, приведена на рис. 3.3

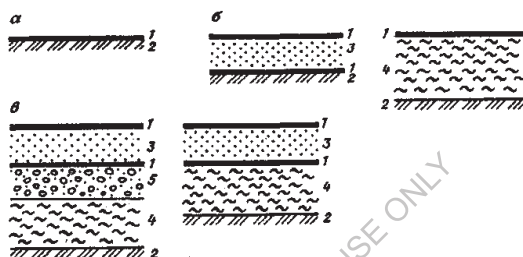


Рис. 3.3. Схема строения одиночного (а), двойных (б) и тройных (в) покрытий, образующих экран: 1 - геомембрана; 2 – грунтовое основание или нижнее покрытие; 3 - дренаж; 4 - глина; 5 - фракционное подстилающее покрытие

Для КВ применяется множество различных типов противофильтрационных экранов разных конструкций:

- экран глиняный (толщина - не менее 0,5 м). Он укладывается на породы с низкой фильтрацией (суглинки, глины);
- экран глиняно-грунтовый. Имеет два слоя: верхний — из глины, а нижний - естественный грунт, пропитанный на глубину 10...30 см глинистым гелем - цементным раствором, битумом и укатанный катками;
- экран грунтовый с водонепроницаемым покрытием, выполненным путем разбрызгивания полимерных и битумных составов. Армирующей основой может быть нейлоновая ткань или сетка. Толщина экрана составляет несколько миллиметров;
- асфальтобетонные конструкции толщиной - от 4 до 10 см. Земляное полотно готовят пропиткой грунта на глубину 10... 15 см битумом или сырой нефтью;
- экраны с применением пленочных и листовых материалов, в которых полиэтиленовая пленка укладывается между двумя слоями глинистых грунтов с

добавками цемента, битума, смолы, бентонита. Толщина слоев (80 % глин) 13 см;

- экраны двухслойные. В них в водонепроницаемый слой, расположенный между двумя экранами, подают воду под давлением, превышающим напор выщелачиваемого раствора. Напорная вода выполняет роль гидроэкрана;
- экраны из полиэтилена применяют при положительной температуре воздуха, подстилающим слоем является слой грунта толщиной 0,1.. 0,3 м. Материалы на картонной основе (рубериод, толь) для долговременной эксплуатации (более одного года) не применяются;
- новые гидроизоляционные материалы улучшенного качества -полимерные пленки ПЭНП, ПВХ и другие позволяют выполнить покрытие в два слоя.

Сооружение штабелей является решающей операцией, определяющей конечный результат КВ. Штабели могут сооружаться в один или несколько слоев (этажей). Высота штабеля зависит от прочности фундамента (основания), изоляции, профиля местности, физических и химических свойств руды. Основная задача сооружения штабеля - обеспечение однородности материала по фильтрационным характеристикам.

Различают три метода сооружения штабелей КВ:

Первый метод - сооружение из несортированной руды, применяется для руд высоко кремнистого состава. До высоты штабеля 1..2 м отсыпку ведут самосвалом — бульдозером, самосвалом, экскаватором, а до высоты 10 м и более самосвалами - фронтальными погрузчиками-грейдером;

Второй метод используют, если руда при механическом воздействии образует большое количество мелкого материала или если руда уже агломерирована и не допускается заметного механического воздействия на нее. Высота штабеля - около 2.. 4 м;

Третий метод - конвейерный, высокопроизводительный, минимально воздействует на руду, высота штабеля - до 6 м. От высоты штабеля КВ зависят размеры занимаемых площадей, объемы переработки и эффективность процесса. В отдельных редких случаях она может достигать 40..60 м. Получили распространение послойные штабели, когда выщелачивание осуществляется последовательно слой за слоем.

Верхняя площадка и боковые стороны штабеля необходимо изолировать с целью предупреждения испарения раствора. Откосы защищают с помощью грунтового слоя, пленочных покрытий. Перед пленкой предварительно укладывают слой рубериода, стеклоткани и резиноканевый материал.

Система орошения кучи состоит из следующих элементов: оросительных устройств в штабеле, схемы орошения, режима и вида оросителей. При использовании цианидов при выщелачивании открытых штабелей высотой > 4

м применяют закрытую укладку оросителей. Коллекторы изолируют инертным материалом (песок, грунт, руда), водонепроницаемой пленкой. Пространственное расположение труб коллектора оросителя - самое разнообразное. Орошение может быть постоянным, циклическим, точечным, разбрызгиванием через форсунки; применяют орошение через каналы, траншеи и прудки.

Дренажная система состоит из серии элементов сбора раствора, прошедшего через штабель, и транспортирования в емкость для продуктивных растворов. Дренажная система в пределах штабеля состоит из коллекторной части, фильтрующего материала и сборных трубок, а внутри штабеля определяется уклоном площадки, проницаемостью руды, объемом раствора. Рудная масса при хорошей проницаемости сама может служить дренажом. Дренажная система снаружи штабеля должна пропускать растворы выщелачивания и потоки во время ливней. Применяют следующие системы дренажа:

- дренажи продуктивных растворов через песчано-гравийный слой, уложенный на гидроизоляционный экран штабеля; сток растворов поступает в приемный зумпф или траншею на границе штабеля;
- отвод растворов через дренажные трубы, уложенные горизонтально на песчаной подушке основания штабеля; все трубы соединены в сборный коллектор, по которому раствор поступает в приемную емкость;
- дренаж растворов в откачные скважины через фильтры, установленные над изоляционным экраном, откуда растворы перекачивают в сборную емкость;
- сбор растворов в дренажные колодцы или траншеи, сооруженные в песчано-гравийном слое основания штабеля; затем растворы стекают в сборные емкости за пределами штабеля.

Прудки (карты) продуктивных растворов должны иметь необходимый объем для сбора продуктивных растворов и воды, а также запас для аварийного сброса воды и приема сезонных атмосферных осадков.

В системе орошения штабелей КВ могут появляться твердые осадки, происхождение которых имеет два источника. Первый - перенос тонких частиц горной массы из штабеля продуктивными растворами. Много осадков выносятся из штабеля после сильных дождей в коллекторную систему.

Второй источник осадков - химическое взаимодействие рудного материала с выщелачивающими агентами. Изменение температуры, давления, смешение растворов, аэрация приводят к выпадению осадков из растворов. Образованию осадков способствует наличие в горной массе щелочных пород, карбонатов кальция и гипса. Из-за многократного оборота растворов происходит насыщение их ионами кальция, карбоната, бикарбоната, сульфата.

Эффективные приемы борьбы с образованием химических осадков - предотвращение получения пересыщенных растворов и уменьшение концентрации кальция в растворе.

Продуктивные растворы КВ перерабатывают с целью извлечения из них золота, применяя следующие способы:

- цементацию (осаждение) на активных металлах (цинке, алюминии, свинце, железе);
- сорбционные методы, включая адсорбцию на активированном угле и ионообменных смолах;
- электролитическое извлечение;
- осаждение в виде нерастворимых сульфидов.

Наибольшее распространение в зарубежной практике получили цементация на цинке и адсорбция на активных углях.

Эти методы осаждения применяют также для извлечения золота и серебра из цианидных, тиомочевинных, тиосульфатных и хлоридных сред.

После окончания процесса КВ в системах присутствуют остаточные цианиды и тяжелые металлы. Горная масса и растворы должны быть обезврежены. Для обезвреживания цианистых соединений применяют деструктивные методы: химическое окисление и биологическую очистку.

Химическое окисление проводят гипохлоритом, пероксидом водорода, перманганатом калия, озоном, сернистым газом и воздухом, известью в сочетании с сульфатом трехвалентного железа, а также разложением в автоклавах.

Несмотря на очевидные преимущества, КВ имеет определенные недостатки: высокий расход химических реагентов, изымаются из хозяйственного обращения большие площади, высокие затраты (трудовые и материальные) на противοφильрационное основание штабеля.

Для ряда упорных (сульфидных) руд и хвостов метод КВ малоэффективен. Цианидное КВ эффективно для регионов с умеренным климатом, когда можно этот процесс вести круглый год или 6-8 месяцев в году. В более северных районах, когда теплый период составляет всего три месяца, цианидное КВ малоэффективно.

Во ВНИИХТе (Россия) разработан альтернативный процесс КВ с применением серноокислотно-хлоридного выщелачивания (СХВ) в присутствии диоксида марганца. Процесс идет с высокой интенсивностью в течение нескольких суток. Сущность процесса заключается в растворении гидратированного диоксида марганца в серноокислотно-хлоридной среде с образованием хлоридных комплексов четырех- и трехвалентного марганца,

которые переводят в раствор благородные металлы. По сравнению с цианидным процессом кучного СХВ имеет следующие преимущества:

- меньшая экологическая опасность;
- большая экономическая эффективность в связи с природоохранными мероприятиями;
- более высокая интенсивность;
- более высокое извлечение благородных металлов;
- прямое извлечение золота из упорных сульфидно-мышьяковистых руд.

По этой технологии обогащают руды месторождения Кумусты в Узбекистане. Несмотря на высокий расход серной кислоты (до 50 кг на 1 г золота), переработка руды рентабельна. На отдельных пробах руды расход серной кислоты составляет 20...208 кг на 1 г золота и диоксида марганца 4... 128 кг на 1 г золота. При содержании в руде 2,8...7,5 г/т золота, извлечение золота составляет 80...94 %, а концентрация золота в растворе 1,0...4,8 мг/л. Продолжительность выщелачивания 13...48 ч.

Кучное выщелачивание благородных металлов используется в основном для бедных руд, и часто из-за высоких расходов растворителя процесс выщелачивания становится нерентабельным.

Контрольные вопросы.

1. Теоретические основы процесса кучного выщелачивания?
2. Преимущества кучного выщелачивания?
3. В каких случаях используется кучное выщелачивание?

3.4. Влияние минералов железа на цианидный процесс

При рассмотрении реакций взаимодействия цианистых растворов первое место среди веществ, представляющих наибольшее значение, несомненно, занимают соединения железа.

Минералы железа и продукты их разложения — составная часть многих руд, подвергаемых цианированию. Колчеданное оруднение характеризует большую часть золотоносных кварцевых и сульфидных рудных тел, встречаемых в месторождениях золота и серебра. Взаимодействие цианистых растворов происходит не столько с неразложившимися сульфидами, сколько с продуктами их окисления.

Процесс окисления пирита и марказита может быть представлен следующими реакциями:

- 1) окисление при выветривании или при измельчении в воде приводит к разложению FeS_2 с частичным выделением FeS и S ;

2) в результате окисления серы, содержащейся в FeS_2 , а также выделившейся в свободном виде в результате первой стадии разложения, образуются H_2SO_3 и H_2SO_4 .

Окисление FeS , являющегося результатом первой стадии окисления, приводит к образованию FeSO_4 ;

3) при окислении FeSO_4 образуется сульфат трехвалентного железа $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$;

4) дальнейший процесс разложения приводит к гидролизу сульфата оксида железа с образованием нерастворимого основного сульфата $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$;

5) основной сульфат оксида железа в результате дальнейшего разложения переходит в гидрат оксида $\text{Fe}(\text{OH})_3$ с той или иной степенью гидратации.

Надо заметить, что все указанные продукты окисления встречаются в лежалых хвостах и в отвалах, причем железо в них нередко может присутствовать в форме соединений закиси, вызывающих высокий расход цианида.

Аналогичный процесс окисления происходит с рудами, находящимися в месторождении.

В зависимости от скорости окисления сульфидов, происходящего с образованием соединений закиси железа и кислот, различают быстроокисляющиеся и медленноокисляющиеся колчеданы.

К медленноокисляющимся колчеданам относят большую часть разностей пирита, особенно те, которые кристаллизуются в «крупных кубах» и пентагональных додекаэдрах геометрии кубической системы. По-видимому, в эту группу в зависимости от плотности сложения могут быть включены иногда и некоторые другие сульфиды железа.

Эти колчеданы медленно окисляются в самом месторождении и в неразложенном состоянии легко остаются неизменными, как на складе руды, так даже и при измельчении и дальнейшем цианировании в чанах. В некоторых случаях большой избыток кислорода при аэрации может вызвать разложение колчеданов вследствие окисления (при длительном контакте с раствором).

К быстро окисляющимся колчеданам относят большую часть разностей марказита и пирротина (а также в редких случаях немногие разности пирита). Особенно это характерно для мелкозернистых, рыхлых разностей колчеданов. Эти колчеданы легко окисляются в месторождении, а при извлечении их из рудника, хотя бы из зоны первичных руд, быстро окисляются при измельчении и дальнейшем цианировании, а также при лежании в отвалах амаль-

гамационных фабрик, если цианирование не следует непосредственно за измельчением и амальгамацией.

Это окисление может происходить в настолько значительных размерах, что лишает возможности вести цианирование вследствие высокого расхода цианида и поглощения большей части кислорода на реакции окисления сульфидов. В таких случаях иногда применяют предварительный обжиг или предварительную продувку воздуха в щелочной среде (для окисления колчеданов с переводом их в гидрат оксида железа).

Надо заметить, что два указанных типа колчеданов имеют ряд переходов, связанных как с наличием промежуточных типов, так и с образованием смеси колчеданов, принадлежащих к вышеуказанным группам.

Так, при окислении марказита довольно интенсивно идет следующая реакция:



В результате первой стадии окисления колчеданов в слабом водном растворе щелочи, насыщенном кислородом, в случае пирита и марказита образуются сернокислые и серноватистокислые соли, а в случае пирротина — одни серноватистокислые соли, но в большем количестве, чем сумма тех и других в предыдущих случаях. Расход кислорода обычно также наибольший в случае пирротина и наименьший — в случае пирита.

Таким образом, из этих трех минералов пирротин надо признать наиболее нежелательным при цианировании.

Серноватистокислые соли, образующиеся в щелочных растворах, затем окисляются с образованием сернокислых солей:



В цианистых растворах серноватистокислые соли разлагаются с образованием роданистых солей:



Свободная сера, получающаяся от частичного окисления сульфидов (или сера из серноватистокислых соединений, образующихся при действии извести или едкого натра на сульфиды), реагирует с образованием роданистой соли:



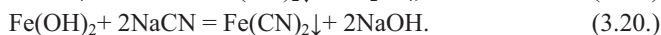
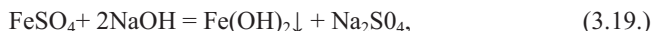
В случае быстро окисляющихся колчеданов возможна реакция



При действии образующихся кислот в случае отсутствия достаточной концентрации защитной щелочи происходят реакции



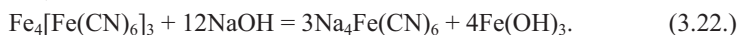
Соединения закисного железа реагируют в присутствии щелочи следующим образом:



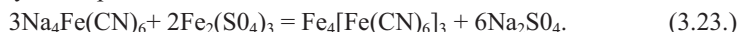
Цианистое железо при избытке цианида растворяется с образованием железистосинеродистой соли:



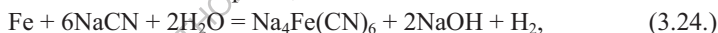
В щелочных растворах комплексные цианистые соединения железа не образуют солей тяжелых металлов, так как последние разлагаются щелочью с образованием соответствующего гидрата и железистосинеродистой соли щелочного или щелочноземельного металла:



В случае отсутствия защитной щелочи может образоваться берлинская лазурь по следующей реакции:



Из приведенной реакции следует, что в случае появления в чанах синей окраски берлинской лазури необходимо добавлять щелочи. В противном случае потери цианида будут слишком велики: стальных шаров, стержней и т.д., составляет обычно от 0,5 до 2,5 кг/т руды. Оно медленно взаимодействует с цианистыми щелочными солями по реакции



так как при измельчении в растворе обнажается свежая поверхность железа. Вследствие этого повышается расход цианида, и в некоторых случаях из-за понижения концентрации кислорода в растворе может понижаться и извлечение золота.

Некоторый расход цианида имеет место вследствие растворения соединений закиси железа, образующихся в результате окисления тонкоизмельченного металла. В процессе лежания измельченной руды в разрезах или в процессе предварительного измельчения в воде металлическое железо при действии на него кислот, получающихся в результате окисления сульфидов, может перейти в растворимые соли закиси железа.

В результате протекания многочисленных побочных реакций цианирование быстроокисляющихся колчеданов встречает значительные трудности, главные из которых следующие:

1) уменьшение скорости и полноты извлечения золота вследствие сильного снижения концентрации кислорода в цианистых растворах (иногда до 2—3 вместо 7—8 мг/л) и накопления в них растворимых сульфидов щелочных и щелочноземельных металлов;

2) повышенный расход цианида, связанный в основном с бесполезным переводом его в роданистые и железистосинеродистые соли.

Для устранения этих трудностей в практике цианирования быстроокисляющихся колчеданов применяют следующие основные приемы:

- 1) аэрацию руды в щелочном растворе перед цианированием;
- 2) интенсивную аэрацию при цианировании;
- 3) введение в цианируемую пульпу глета или растворимых солей свинца.

Первый из этих приемов основан на том, что при аэрации в щелочном растворе, не содержащем цианида, сульфиды железа окисляются с образованием гидроксида $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



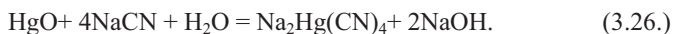
который в отличие от гидроксида $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и сульфата закиси FeS не взаимодействует с цианидом. Кроме того, образуя на поверхности сульфидных частиц пленку, гидроксид железа в значительной степени предотвращает дальнейшее взаимодействие сульфидов с цианистыми растворами. По этим причинам концентрация кислорода в цианистых растворах возрастает при соответствующем увеличении скорости растворения золота. Одновременно с этим уменьшается расход цианида.

Второй прием — интенсивная аэрация пульпы при цианировании — помимо повышения концентрации кислорода в растворе и увеличения скорости растворения золота позволяет также уменьшить расход цианида. При увеличении концентрации кислорода доля сульфид-ионов уменьшается. Соответственно снижается концентрация роданистых солей и сокращается расход цианида.

3.5. Влияние ртути, свинца и соединений свинца на цианид

Соединения свинца при цианировании быстроокисляющихся колчеданов применяют для перевода растворимых сульфидов в роданистые соединения. Применение этих методов, хотя и не устраняет полностью всех затруднений, возникающих при цианировании быстроокисляющихся колчеданов, позволяет все же осуществлять процесс с приемлемыми технологическими показателями.

Металлическая ртуть слабо растворяется в цианистых растворах. Несравненно быстрее растворяются химические соединения ртути, присутствующие в руде в виде минералов (например, колорадоита), а в лежалых хвостах после амальгамации руды — в форме оксида. В этих случаях ртуть извлекается совместно с золотом. Оксид ртути хорошо растворяется по следующей реакции:



При обработке цианистым раствором закиси или хлористой ртути половина ее восстанавливается до металла:



Оксид ртути почти полностью растворяется. Сернистая и металлическая ртуть почти не переходят в цианистый раствор.

Медленное растворение ртути в цианистых растворах происходит по следующей реакции:



Соединения свинца в виде глета, уксуснокислой или азотнокислой соли иногда намеренно прибавляют к растворам при цианировании. Иногда для этой цели добавляют в измельчающие аппараты окисленную свинцовую руду (содержащую PbCO_3). Свинец переходит в небольших количествах в щелочные растворы с образованием плумбита Na_2PbO_2 , который реагирует с растворимыми сульфидами (и в некоторой степени с роданидами) и образует при этом PbS .

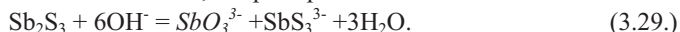
Удаляя из раствора Na_2S , свинец облегчает растворение серебра, находящегося в форме аргентита Ag_2S , но он не оказывает такого действия на сложные сульфосоли серебра. Ртуть, переходящая в раствор, аналогичным образом осаждает серу из растворимых сульфидов в виде HgS .

Свинцовый блеск, часто встречающийся в рудах золота и серебра, в неокисленной форме весьма мало взаимодействует с цианистыми щелочами, но при их длительном контакте образуется некоторое количество роданистой соли (NaCNS) и плумбита.

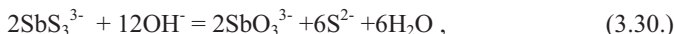
Минералы мышьяка и сурьмы, довольно часто встречающиеся в золотосодержащих рудах, сильно осложняют их переработку. Мышьяк входит в состав золотых руд чаще всего в виде сульфидных минералов - арсенопирита FeAsS , аурипигмента As_2S_3 и реальгара As_4S_4 . Реже встречаются леллингит FeAs_2 и скородит $\text{FeAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Сурьма присутствует в золотых рудах обычно в виде минерала антимонита (стибнита) Sb_2S_3 и значительно реже — в виде окисленных соединений (Sb_2O_3 , $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Sb_2O_4).

Если арсенопирит в большинстве случаев не вызывает затруднений при цианировании, то присутствие в золотых рудах даже относительно малых количеств антимонита, аурипигмента и реальгара значительно повышает расход цианида и, главное, резко снижает извлечение золота в цианистые растворы.

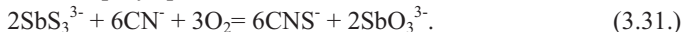
Не взаимодействуя непосредственно с цианидом, антимонит и аурипигмент легко растворяются в щелочных растворах с образованием соответствующих окси- и тиосолей, например:



Образующаяся тиосоля частично взаимодействует со щелочью, давая ионы SbO_3^{3-} и S^{2-} :



а частично разлагается, образуя роданид и окисоль:



Некоторое количество сульфидов сурьмы и мышьяка растворяется в образующейся сернистой щелочи:

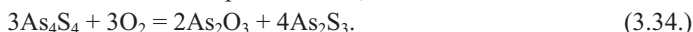


Под действием растворенного кислорода анионы S^{2-} медленно превращаются в тиосульфат, сульфат и роданид.

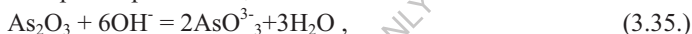
Арсениты в незначительной степени окисляются до арсенатов:



При разложении реальгара вначале происходит его окисление с образованием мышьяковистого ангидрида и As_2O_3 :



Оксид мышьяка растворяется в щелочи:



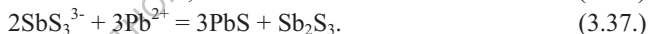
а поведение As_2O_3 описывается реакциями (1) — (7).

В результате протекания этих реакций в цианистых растворах накапливаются продукты разложения сульфидов мышьяка и сурьмы. В присутствии растворимых соединений сурьмы и мышьяка на поверхности золота образуются тонкие, но очень плотные пленки, препятствующие подводу цианида и кислорода к поверхности золота и тем самым резко замедляющие процесс растворения. Это обстоятельство и является основной причиной тех технологических трудностей, которые возникают при переработке золотых руд, содержащих антимонит, аурипигмент и реальгар. Природа и механизм образования этих пленок окончательно не установлены. Предполагается только, что их образование связано главным образом с присутствием в цианистых растворах ионов SbS_3^{3-} , AsS_3^{3-} и S^{2-} .

Очевидно, что вредное влияние сурьмянистых и мышьяковистых минералов можно уменьшить, если процесс цианирования проводить в таких условиях, которые исключают или сводят к минимуму взаимодействие цианистых растворов с этими минералами. Изучение кинетики взаимодействия со щелочными цианистыми растворами показало, что основной фактор, определяющий скорость перехода в раствор сурьмы и мышьяка, — концентрация защитной щелочи. Понижая или повышая величину рН цианистого раствора, можно регулировать скорость растворения в довольно широких пределах. Уменьшение рН раствора существенно замедляет процесс разложения. То же самое наблюдается с реальгаром и антимонитом. Это важное

обстоятельство иногда используют в практике цианирования сурьмянистых и мышьяковистых золотосодержащих руд, применяя цианистые растворы с возможно более низкой концентрацией защитной щелочи. Снижение концентрации продуктов разложения сульфидов сурьмы и мышьяка в цианистых растворах в этом случае повышает извлечение золота. Понижение концентрации щелочи повышает извлечение золота в цианистый раствор вследствие более медленного разложения минералов сурьмы и мышьяка. Арсениопирит в отличие от этих минералов практически не разлагается в щелочных растворах. Поэтому его присутствие в золотосодержащих рудах существенно не влияет на извлечение золота при цианировании.

Другая мера борьбы с отрицательным влиянием минералов сурьмы и мышьяка состоит в возможно более быстром превращении вредных тиоарсенит- и сульфид-ионов в относительно безвредные роданидионы. В обычных условиях цианирования эти процессы идут с очень малыми скоростями. Значительного увеличения скорости можно достигнуть введением в цианистый раствор небольшого количества растворимых солей свинца — азотнокислой или уксуснокислой. Механизм ускорения сводится, по-видимому, к тому, что в присутствии ионов свинца ионы S^{2-} , SbS_3^{3-} и AsS_3^{3-} образуют нерастворимый сульфид свинца:



Под действием кислорода сульфид свинца растворяется в цианистом растворе, давая ионы CNS^- и PbO_2^{2-} :



Образующийся плюмбит-ион осаждает новое количество ионов S^{2-} , SbS_3^{3-} и AsS_3^{3-}



и т.д. до полного перевода их в ионы CNS^- .

Добавка $Pb(NO_3)_2$ при цианировании золотой руды, содержащей Sb_2S_3 и As_2S_3 , дает значительный эффект. Иногда вместо уксуснокислого или азотнокислого свинца применяют более дешевый глет PbO .

Контрольные вопросы.

1. Укажите основную реакцию растворения минералов железа в цианистых растворах?

2. Меры борьбы против воздействия минералов железа на растворение золота и серебра?

3. Чем объясняется вредное влияние минералов мышьяка на процесс цианирования?

4. Какие минералы больше всего влияют на процесс цианирования?

5. Меры борьбы против уменьшения вредного влияния минералов сурьмы и мышьяка?

3.6. Осаждение золота цинковым порошком из цианистых растворов

В ряду напряжений различных элементов потенциал цинка более отрицателен, чем потенциалы золота и серебра. Поэтому металлический цинк легко вытесняет благородные металлы из цианистых растворов:

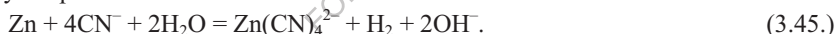


Наряду с основными реакциями восстановления благородных металлов во время процесса цементации в значительной степени протекают также побочные реакции.

Будучи сильным восстановителем, цинк может восстанавливать молекулы воды с выделением газообразного водорода – цементация водорода:



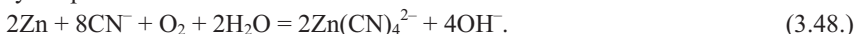
Суммарно:



В цианистых растворах, поступающих на осаждение благородных металлов, всегда присутствует некоторое количество растворенного кислорода. Обладая высоким окислительным потенциалом, кислород восстанавливается цинком с образованием гидроксильных ионов – цементация кислорода:



Суммарно:



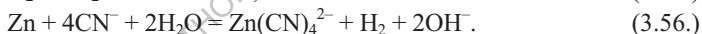
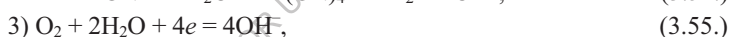
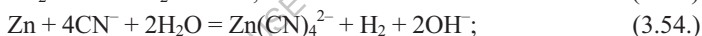
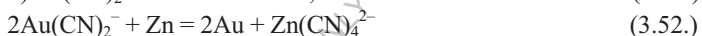
Поэтому значительная часть металлического цинка при цементации расходуется бесполезно.

Теоретический расход цинка на осаждение золота по приведенной выше реакции составляет 0,19 г на 1 г золота. Практически же вследствие окисления цинка по побочным реакциям его расход в десятки раз выше теоретического.

Согласно современным представлениям, процесс цементации является электрохимическим и может быть описан работой короткозамкнутого микрогальванического элемента.

В металлическом цинке всегда присутствуют металлы-примеси, в том числе, как правило, металлы, более благородные по сравнению с цинком. При помещении такого цинка в электролит – раствор цианидов – замыкается вторая часть электрической цепи и микрогальваническая пара начинает работать. Анодом в этой паре будет служить более электроотрицательный элемент – цинк, а катодом – более электроположительный металл-примесь. На анодных участках будет происходить процесс окисления анода (растворимый анод), а на катодных участках – процесс восстановления золота, кислорода и воды в последовательности, определяемой потенциалом разряда конкретного катиона. Электроны при этом перетекают по металлу от анодных участков к катодным.

Таким образом, на электродах будут протекать следующие процессы:



Скорость осаждения золота ограничена скоростью диффузии анионов $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ к поверхности катодных участков. Поэтому для ускорения цементации применяются все методы, способствующие возрастанию скорости диффузии, к которым относятся:

- 1) увеличение катодной поверхности;
- 2) интенсивное перемешивание;
- 3) повышение температуры.

Увеличение катодной поверхности для повышения скорости осаждения золота возможно произвести двумя путями:

– применением металлического цинка в виде тонкодисперсного порошка (пыли);

– предварительным освинцовыванием металлического цинка. Для этого металлический цинк обрабатывают раствором какой-либо растворимой соли свинца (уксусно- или азотнокислой). На поверхности цинка за счет цементации им образуется рыхлый губчатый осадок металлического свинца, имеющий очень большую удельную поверхность. Применение такого освинцованного цинка

значительно ускоряет процесс осаждения. Такой прием повышения скорости осаждения широко используется на практике.

Интенсивное перемешивание дает при цементации двойной эффект. С одной стороны, оно приводит к увеличению скорости диффузии ионов $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ к поверхности катодных участков и, следовательно, ускоряет осаждение золота; с другой – одновременно возрастает концентрация растворенного кислорода в цианистом растворе за счет его аэрации, вследствие чего увеличивается бесполезный расход цинка. Кроме того, при интенсивном перемешивании существует опасность отрыва пленок вытесненного золота от частиц металлического цинка. При отсутствии контакта золота с цинком стандартный потенциал золота сдвинется в положительную сторону (в результате поляризации растворенным кислородом) и начнется обратное растворение вытесненного металла.

Поэтому на практике цианистые растворы перед осаждением из них благородных металлов в большинстве случаев подвергают операции деаэрации (обескислороживанию), а само осаждение осуществляется просачиванием обескислороженного раствора через слой дисперсного цинка. Это обеспечивает достаточно высокую скорость диффузии анионов $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ к поверхности цинка и в то же время благодаря сохранению структуры цементного осадка и отсутствию кислорода сводится к минимуму возможность обратного растворения золота и сокращается расход цинка. Кроме того, в методе просачивания наиболее богатый по благородным металлам раствор соприкасается с наименее активным (отработанным) цинком, а раствор, все более обедняющийся по золоту по мере просачивания, вступает в контакт со все более свежим осадителем, т. е. осуществляется принцип противотока. В результате дополнительно увеличиваются скорость и глубина осаждения.

Поведение цинка в зависимости от концентрации реагентов в растворе.

При недостаточной концентрации цианида в растворе окисление цинка протекает с образованием цинкат-иона ZnO_2^{2-} :



При низкой концентрации щелочи ион ZnO_2^{2-} подвергается гидролизу с образованием нерастворимого в воде белого осадка нерастворимого гидроксида цинка:



При недостаточной концентрации цианида гидроксид взаимодействует с комплексным цианидом цинка, образуя белый осадок цианистого цинка:



Гидроксид и простой цианид цинка являются главными составляющими так называемого белого осадка, образующегося при осаждении золота и серебра из цианистых растворов, имеющих недостаточную концентрацию щелочи и свободного цианида. Отлагаясь на поверхности цинка, белый осадок препятствует контакту цинка с раствором и тем самым затрудняет процесс осаждения. Кроме того, образование $Zn(OH)_2$ и $2Zn(CN)_2$ ведет к разубоживанию золотого осадка и усложняет его дальнейшую переработку.

Для предупреждения образования белого осадка осаждение благородных металлов ведут из растворов с достаточно высокой концентрацией цианида и щелочи. При этом равновесие реакции гидролиза цинка сдвигается влево, а ион ZnO_2^{2-} превращается в комплексный анион $Zn(CN)_4^{2-}$:



а простой цианид растворяется по реакции



Однако чрезмерное повышение концентрации реагентов также нежелательно, ибо вследствие интенсификации взаимодействия металлического цинка с цианидом (натрия) и щелочью (см. выше) значительно возрастают расходы цинка, цианида и щелочи.

Помимо поддержания необходимой концентрации цианида и щелочи, очень действенно препятствует образованию белого осадка предварительное обескислороживание раствора. Положительный эффект достигается при этом в результате резкого уменьшения окисления цинка. При осаждении золота из обескислороженных растворов белый осадок не образуется даже в условиях, обычно способствующих его появлению. Так, при осаждении золота из необескислороженных растворов условием, препятствующим образованию белого осадка, является концентрация цианида 0,05–0,08 % и такая же концентрация щелочи. Если же растворы предварительно деаэрированы, концентрацию каждого реагента можно снизить до 0,02–0,03 %.

На основании сказанного оптимальными условиями осаждения благородных металлов являются:

- предварительная аэрация растворов;
- применение металлического цинка с высокоразвитой поверхностью (порошка);
- освинцовывание цинка;
- достаточная, но не чрезмерно высокая концентрация растворов по цианиду и щелочи;
- ведение процесса методом просачивания.

3.7. Влияние примесей в растворе на процесс цементации

Очень существенно, а в большинстве случаев вредно на процесс цементации влияют примеси, находящиеся в цианистых растворах или перешедшие в него в процессе выщелачивания сырья благородных металлов. Действие их сводится в основном к образованию на поверхности цинка плотных пленок, замедляющих, а иногда и совсем прекращающих процесс осаждения.

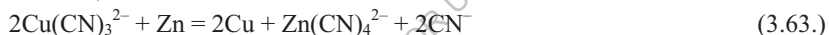
Присутствие в растворах сульфидов щелочных металлов вызывает образование пленок сульфидов свинца PbS и цинка ZnS, которые покрывают поверхность цинка и препятствуют цементации благородных металлов.

Процесс осаждения резко ухудшается даже при небольших концентрациях мышьяка в растворах. Причина отрицательного действия мышьяка – образование на цинке изолирующих пленок арсената кальция $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$.

Вредное влияние оказывает также коллоидная кремнекислота H_2SiO_3 , образующая в присутствии извести пленку силиката кальция CaSiO_3 .

Свинец, если он присутствует в растворе в виде плюмбит-иона, также снижает активность цинка, образуя на нем пленки плюмбита кальция CaPbO_2 .

Медь, находящаяся в цианистых растворах в виде аниона $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$, легко вытесняется цинком:



и покрывает его поверхность. При значительной концентрации меди осаждение золота может полностью прекратиться. Во избежание этого иногда используют свойство неосвинцованного цинка легко осаждать медь, тогда как освинцованный осаждает ее значительно хуже. Ввиду этого цианистые растворы с высокой концентрацией меди вначале приводят в контакт с чистым цинком, осаждая при этом большую часть меди, а затем – с освинцованным цинком, осаждая золото. При небольшом содержании меди использование освинцованного цинка позволяет избежать образования плотной пленки. В некоторых случаях во избежание накопления большого количества меди в цианистых растворах последние после осаждения из них благородных металлов подвергают регенерации.

Практика процесса

Растворы, поступающие на осаждение благородных металлов цинком, должны быть абсолютно прозрачные, так как взвешенные частицы, оседая на поверхности цинка, предотвращают его контакт с раствором и препятствуют осаждению золота. Кроме того, взвешенные частицы загрязняют золотой осадок, что усложняет его последующую обработку. Поэтому золотосодержащие растворы, выходящие из сгустителей и фильтров и содержащие некоторое количество тонких взвешенных частиц, подвергают осветлению.

Для осветления растворов применяют песковые фильтры, рамные вакуум-фильтры, рамные фильтр-прессы, мешочные фильтры и др.

Наиболее прост по устройству песковый фильтр. Он представляет собой чан с ложным днищем (подобно перколяционным чанам), покрытым тканью, поверх которой насыпают слой песка толщиной около 30 см. Фильтруясь через слой песка, раствор освобождается от твердых частиц. Периодически верхний слой песка заменяют свежим. Песковые фильтры занимают большую площадь, требуют периодической чистки и поэтому их применяют только на предприятиях небольшого масштаба.

На современных предприятиях наибольшее распространение для осветления цианистых растворов получили рамные вакуум-фильтры. Они состоят из вакуум-рам, устанавливаемых в чанах круглой формы.

Реже для осветления растворов используют фильтр-прессы и мешочные фильтры.

Из цианистых растворов золото осаждают с помощью цинковой пыли. Этот способ применяют на большинстве золотоизвлекательных предприятий, использующих цианистый процесс. Он заключается в том, что осветленный золотосодержащий раствор подвергают деаэрации, смешивают с цинковой пылью и уксусно-кислым свинцом и фильтруют для отделения золотцинкового осадка при одновременном осаждении золота. Вследствие большой поверхности освинцованной цинковой пыли процесс цементации протекает с высокой скоростью и полнотой, при этом основная масса золота осаждается во время просачивания раствора через слой кека, находящийся на поверхности фильтра.

Фильтрование можно осуществлять на фильтрах различной конструкции: вакуум-рамах, фильтр-прессах, мешочных или свечевых фильтрах. На отечественных предприятиях распространены установки с вакуум-рамами. Схема цепи аппаратов такой установки показана на рис. 3.4.

Осветленные золотосодержащие растворы по трубопроводу 6 поступают в чан. Подача раствора автоматически регулируется поплавковым устройством, связанным с клапаном 7. По трубопроводу 3 раствор поступает в вакуум-ресивер (деаэратор), где с помощью вакуум-насоса создается разрежение 700...725 мм рт. ст. (1 мм рт. ст. равен 133 Па).

В нижней части ресивера предусмотрен поплавок, связанный рычагом (см. рис. 15.) с клапаном 4 в питающем трубопроводе 3. С помощью этого устройства в ресивере автоматически поддерживается примерно постоянный уровень раствора (около 600 мм над дном).

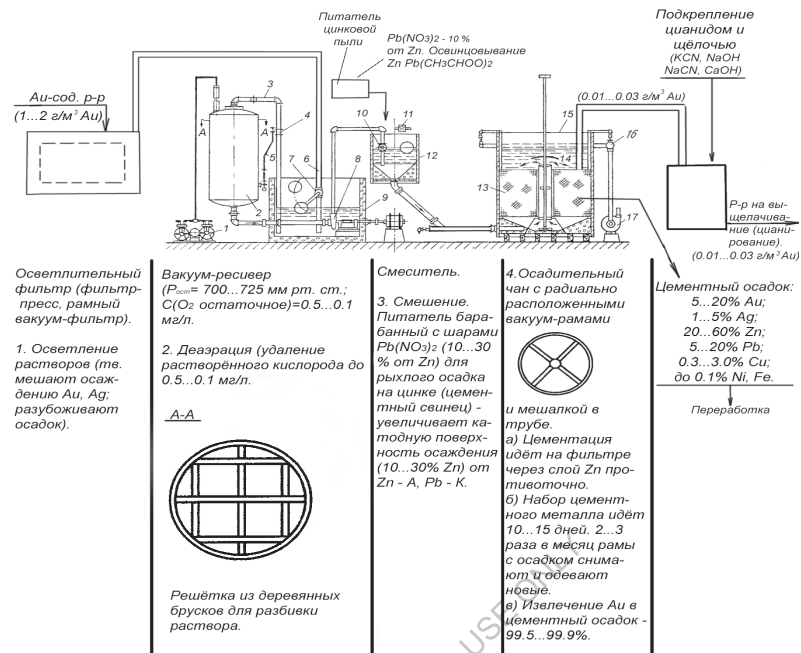


Рис. 3.4. Схема цепи аппаратов установки и технология осаждения золота цинковой пылью с использованием вакуум-рам:

1 – вакуум-насос; 2 – вакуум-ресивер (деаэратор); 3, 6, 16 – трубопроводы; 4, 7, 10 – клапаны; 5 – рычаг; 8, 17 – центробежные насосы; 9 – чан; 11 – питатель; 12 – смеситель; 13 – вакуум-рама; 14 – дефлектор; 15 – осадительный чан

Концентрация кислорода в растворе, выходящем из вакуум-ресивера, составляет 0,5...1 мг/л. Деаэрация растворов позволяет значительно снизить расход цинка, увеличить полноту и скорость осаждения золота, улучшить качество золотых осадков.

Из ресивера обескислороженный раствор центробежным насосом 8 подается в смеситель. Во избежание подсоса воздуха через сальники и обратного насыщения раствора кислородом насос устанавливают в чане с осветленным раствором. Подача раствора в смеситель регулируется поплавковым устройством, связанным с клапаном 10. Иногда, чтобы избежать установки центробежного насоса, вакуум-ресивер располагают примерно на 9 м выше смесителя. Перепад высот компенсирует разность давлений вне и внутри вакуум-ресивера, что позволяет осуществить транспортировку раствора самотеком.

В смесителе раствор смешивается с цинковой пылью, загружаемой питателем. Для подачи цинковой пыли применяют различные по конструкции питатели: барабанные, ленточные, шнековые, вибрационные. Из смесителя золотосодержащий раствор поступает в осадительный чан с вакуум-рамами. В центре осадительного чана установлена широкая труба, по оси которой расположен вал, имеющий в нижней своей части пропеллер, а в средней – чугунное лопастное колесо. Частота вращения вала 130 об/мин. В результате работы мешалок цинковая пыль равномерно распределяется по всему объему чана.

Конструкции радиально расположенных вакуум-рам, рамных вакуум-фильтров и осветлителей аналогичны. С помощью гибких шлангов они присоединены к кольцевому трубопроводу 16, который, в свою очередь, соединен с центробежным насосом 17. Под действием разрежения обеззолоченный раствор просасывается внутрь рам, а золотой шлам остается на поверхности фильтровальной ткани в виде кека. Основное количество золота осаждается в течение того небольшого времени, когда раствор просачивается через слой цинковой пыли, находящейся на поверхности фильтровальных рам.

Уровень раствора в осадительном чане должен быть выше верхнего края вакуум-рам. С этой целью в осадительном чане устанавливают специальный поплавковый регулятор, выключающий центробежный насос 17 при опускании уровня раствора ниже допустимого.

Во избежание обратного окислороживания раствора его поверхность в смесителе и осадительном чане должна находиться в спокойном состоянии. С этой целью конец трубы, питающий смеситель, погружен ниже уровня раствора, а сам смеситель расположен на том же уровне, что и осадительный чан. Для этой же цели над верхним краем центральной трубы осадительного чана устанавливают дефлектор.

Цинковую пыль освинцовывают, подавая раствор уксусно- или азотнокислого свинца в смеситель или в осветлительный чан. Количество свинцовых солей составляет примерно 10 % массы загружаемой цинковой пыли.

Разгрузку золотоцинкового осадка (сполоск аппарата) выполняют периодически (обычно 2–3 раза в месяц). Для этого останавливают погруженный насос (см. рис. 8.26), питатель цинковой пыли и мешалки осадительного чана. Раствор из осадительного чана возможно полнее отфильтровывают через вакуум-рамы, а затем останавливают насос 17. После отстаивания оставшийся раствор сливают в запасный чан. Вакуум-рамы отсоединяют от кольцевого трубопровода, поднимают электротельфером и меняют на них полотняные чехлы. Внутреннюю поверхность чана и снятые с

рам чехлы тщательно промывают, а золотой осадок, распульпованный водой, перекачивают в фильтр-пресс, где его фильтруют и промывают. Обезвоженный осадок передают на дальнейшую переработку. Иногда осадок снимают сильной струей воды без выемки вакуум-рам из чана.

По окончании сполоска рамы опускают в осадительный чан и присоединяют к кольцевому трубопроводу. Некоторое время через осадительный чан пропускают обеззолоченный раствор, чтобы набрать на вакуум-рамах необходимый слой цинковой пыли. Затем начинают подавать золотосодержащий раствор; при этом вначале загружают повышенное количество цинковой пыли.

Установка для осаждения золота с собиранием осадка на фильтр-прессе в основном подобна описанной. Преимущество фильтр-пресса – в его компактности. Однако стоимость таких установок относительно велика и потому их применение ограничено.

ГЛАВА 4. ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ

1.1. Сорбционное выщелачивание золота и серебра с использованием ионо-обменных смол.

В настоящее время при переработке золотосодержащих руд на золотоизвлекательных фабриках (ЗИФ) применяются в большинстве случаев комбинированные технологические схемы, включающие в себя обогатительные, гидрометаллургические и пирометаллургические процессы в различном сочетании в зависимости от характера руд, их химического и минералогического состава, формы нахождения благородных металлов и технико-экономических условий работы предприятия.

Для извлечения из руд и концентратов мелкого золота наиболее широко применяется гидрометаллургический процесс цианирования, осуществляемый методами перколяции растворов для песков и мелкокускового материала, агитации или перемешивания пульп — для мелкоизмельченного материала или комбинированием обоих методов (раздельный процесс цианирования). В современной практике чаще используется агитационный процесс цианирования пульп (называемый также полным иловым процессом цианирования при тонком измельчении всей руды до степени фабричных илов — 0,15 мм и меньше) с разделением их после выщелачивания золота и серебра на твердую и жидкую фазы и последующим осаждением металлов из растворов цинковой пылью. Разделение пульп на твердую и жидкую фазы производится фильтрованием, непрерывной противоточной декантацией в сгустителях или комбинированием этих процессов.

Традиционный фильтратионно-декантационный процесс цианирования пульпы имеет ряд недостатков, создающих трудности в его использовании. К их числу следует отнести: 1) недостаточно полное извлечение золота и серебра из некоторых видов сырья, например, из руд, содержащих природные сорбенты (углекислые вещества, некоторые оксиды и сульфиды металлов), отдельных видов сульфидных мышьяковистых и сурьмянистых руд; 2) трудности переработки плохо фильтруемых и сгущаемых глинистых и шламистых руд; 3) большую энергоемкость и высокую стоимость эксплуатации фильтровального оборудования; 4) громоздкость фильтровально-сгустительного оборудования, требующего больших производственных площадей; 5) осложнения в процессе цементации золота и серебра цинком из растворов, содержащих значительное количество меди, мышьяка, сурьмы и сульфидной серы; 6) трудности получения достаточно высокой степени отмывки из кеков растворенного золота и серебра при высоком содержании их в цианистом растворе; 7) низкое качество конечного продукта (цинковых осадков), требующего переработки по сложной технологической схеме.

Для устранения отмеченных недостатков за последние 30-35 лет успешно внедряется в производство новое направление в технологии цианистого процесса — так называемое сорбционное цианирование. Это направление возникло и оформилось главным образом под влиянием успехов сорбционной технологии в гидрометаллургии урана и в ряде производств химической промышленности.

Особенностью метода сорбционного цианирования пульпы является совмещение процессов выщелачивания золота и серебра и сорбции их на загруженном в пульпу сорбенте с последующим отделением от пульпы сорбента, насыщенного золотом и серебром, десорбцией благородных металлов и регенерацией сорбента. К важным преимуществам процесса относится исключение из технологической схемы дорогостоящих операций фильтрования или противоточной декантации с последующей переработкой растворов и золотосодержащих осадков, что особенно ценно при цианировании труднофильтруемых и сгущаемых глинистых и шламистых пульп. Значительным преимуществом процесса является также понижение активности природных сорбентов, содержащихся в некоторых рудах, при введении в пульпу достаточного количества более сильных сорбентов, вследствие чего повышается извлечение золота и серебра.

Сорбционное цианирование осуществляется с применением двух видов сорбентов: а) синтетических ионообменных смол — ионитов; б) активированных углей.

Осаждение золота из осветленных растворов древесным углем использовалось на некоторых золотоизвлекательных предприятиях в самом начале развития цианистого процесса (1894 г., Австралия). В дальнейшем он был почти полностью вытеснен более эффективным осадителем — цинком - и иногда применялся лишь при нехватке этого металла, например, в годы 1-й Мировой войны. Осаждение проводилось фильтрацией золотосодержащих растворов через слой измельченного угля на рамных вакуум-фильтрах. Угольный осадок, содержащий золото и серебро, сжигали и полученную золу плавляли с флюсами на черновой металл.

Значительно больший интерес представляет сорбционное цианирование с использованием специальных сортов крупнозернистых (0,6—2,0 мм) активированных углей, более прочных в отношении разрушения их при перемешивании рудных пульп. Крупнозернистый насыщенный уголь отделяют от пульпы грохочением (аналогично процессу сорбционного цианирования с использованием ионитов), что позволяет сравнительно просто осуществлять противоточное движение пульпы и сорбента и повысить емкость угля по благородным металлам. Дальнейшая переработка насыщенного угля производится десорбцией золота и серебра с помощью различных растворителей, чем достигается регенерация угля и возможность повторного использования его в сорбционном процессе.

В 1968 г. впервые в мире была пущена и все эти годы успешно работает с применением ионообменной технологии цианирования крупнейшая ЗИФ для переработки руд месторождения Мурунтау. В 1969 г. пущена опытная секция ионообменного процесса на Лебединской ЗИФ; в 1973 г. проведена реконструкция с использованием сорбционной технологии Н.-Куранахской ЗИФ и ЗИФ им. Матросова. В 1975 г. сорбционное цианирование хвостов флотации введено на Ангренской ЗИФ.

4.2. Иониты используемые в сорбционном выщелачивании

Золото и серебро в цианистых растворах находятся в виде комплексных анионов $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$ и $[\text{Ag}(\text{CN})_4]^{3-}$. Поэтому для их сорбции, очевидно, должны быть использованы аниониты. Сорбция благородных металлов из цианистых растворов анионитами может быть представлена следующими реакциями:



где чертой обозначена фаза анионита.

Кроме золота и серебра в рабочих цианистых растворах обычно присутствует ряд комплексных цианистых анионов неблагородных металлов: $[\text{Cu}(\text{CN})_2]$, $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$, $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и др., а также анионы CN^- , OH^- , SCN^- , S^{2-} и др., которые также могут сорбироваться анионитами в заметных количествах по реакциям:



где n — валентность комплексного аниона; m — координационное число металла.

В результате протекания этих реакций часть активных групп анионита оказывается занятой анионами примесей, что значительно снижает емкость смолы по благородным металлам.

Основные требования, предъявляемые к анионитам, используемым в цианистом процессе, следующие:

1) высокая емкость по благородным металлам, выражаемая обычно количеством данного металла, сорбированного единицей массы сухого ионита (мг/г, г/кг, кг/т), или единицей объема ионита в набухшем состоянии (г/л, кг/м³), и хорошие кинетические свойства;

2) высокая селективность анионита в процессе сорбции благородных металлов, выражаемая отношением емкости по золоту и серебру к общей емкости смолы или отношением количества сорбированных примесных ионов к количеству сорбированных ионов благородных металлов;


3) легкость десорбции золота и серебра и регенерации анионита;

4) высокая механическая и химическая прочность анионита, определяющая величину его потерь, что особенно важно при сорбции из пульпы;

5) доступность и низкая стоимость анионита.

Для сорбции золота и серебра в цианистом процессе могут быть использованы аниониты следующих типов:

1) сильноосновные (отечественные марки АМ, АВ-17, АМП) с функциональными группами в виде четвертичных аммониевых $\equiv\text{N}^+$ или

пиридиновых  оснований с высокой степенью

диссоциации в кислых и щелочных средах ($pK < 2$) и, следовательно, проявляющие активные ионообменные свойства в широком диапазоне значений pH среды;

2) слабоосновные (марки АН-18, АН-21, АН-31 и др.) с функциональными группами в виде первичных $-NH_3^+$, вторичных $=NH_2^+$ и третичных $=NH^+$ аминогрупп, слабо диссоциирующих ($pK > 4...9$) в нейтральных и щелочных средах;

3) аниониты смешанной основности — полифункциональные (марки АМ-2Б, АП-2, АП-3 и др.), содержащие сильноосновные ($\equiv N^+$) и слабоосновные ($-NH_2^+$, $=NH_2^+$, $\equiv NH^+$) функциональные группы в различных соотношениях и проявляющие свойства сильного и слабого оснований с изменяющейся ионообменной активностью в зависимости от величины pH раствора.

Аниониты, используемые при цианировании, чаще всего получают методом сополимеризации с дивинилбензолом (ДВБ), играющим роль сшивающего компонента (мостикообразователя), количество которого составляет от 4 до 12%. С повышением его содержания увеличивается прочность, но одновременно уменьшается емкость ионита.

Взаимодействием хлорметилированного сополимера стирола и ДВБ с аминами получают аниониты различной основности в зависимости от применяемого амина.

Иониты обычно изготавливают гелеобразной структуры, но в последнее время все большее распространение получают макропористые ионообменные смолы. Их готовят введением в реакционную массу в процессе сополимеризации инертного разбавителя (например, изооктана), который затем удаляют из пространственного полимера (в случае изооктана — нагреванием водяным паром). Ионит представляет собой как бы затвердевшую -губку.

Введение различного количества разбавителя дает возможность регулировать распределение пор по размерам в широких пределах (радиус пор 120—2000 А, для обычных ионитов 10 А°).

Макропористые иониты обладают более развитой поверхностью, большим суммарным объемом пор и большими их размерами по сравнению с обычными ионитами. Для гелеобразных ионитов удельная поверхность составляет 0,1—0,2 м²/г, а для макропористых ионитов — 30—80 м²/г и более. Наличие развитой удельной поверхности и макропор, облегчающих диффузию ионов к активным центрам, улучшает кинетические характеристики макропористых ионитов по сравнению с ионитами гелевой структуры.

Важным свойством макропористых ионитов является их высокая механическая прочность и осмотическая устойчивость гранул при

многократном переводе ионитов из одной формы в другую, что выгодно отличает их от гелевых ионитов.

Аниониты применяют как в виде оснований, так и в виде солей. Выпускаемые промышленностью аниониты в качестве проти-воионов содержат обычно ионы Cl^- и реже OH^- .

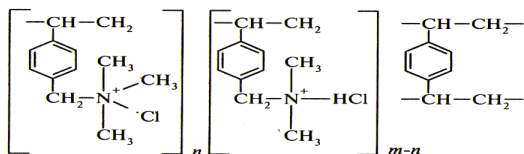
Сильноосновные аниониты могут применяться для извлечения золота и серебра из цианистых растворов с малым содержанием примесей, а также для очистки от цианистых соединений сточных вод золотоизвлекательных и обогатительных фабрик.

Слабоосновные аниониты, имеющие в основном составе диметиламин, более селективно сорбируют цианистые соединения благородных металлов, но их общая емкость меньше емкости сильноосновных анионитов вследствие малой диссоциации их активных групп в щелочных средах. Из отечественных слабоосновных анионитов лучшие результаты показал анионит АН-18 полимеризационного типа, аминированный диметиламином $\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ и содержащий в качестве ионогенных групп третичный амин $\equiv\text{NH}^+$.

При сорбции золота анионитом АН-18 в OH^- форме из технологических растворов сложного состава емкость его по золоту на 25—50% выше емкости анионита АВ-17 и составляет 57—69% от общей емкости его по металлам. Большая селективность и емкость по золоту анионита АН-18 показана и другими исследователями. Лучшими по обменной емкости и селективности при сорбции золота и серебра из цианистых растворов признаны бифункциональные аниониты смешанной основности, содержащие сильно и слабоосновные ионогенные группы в различных соотношениях. Их получают аминированием хлорметилированного сополимера стирола и ДВБ смесью ди- и триалкиламинов. Меняя соотношение их в смеси, можно получить широкий ассортимент бифункциональных анионитов с различным содержанием четвертичных и третичных аминогрупп.

Изучение влияния содержания сильноосновных групп в смоле Деацидит Н на емкость по золоту (Дэвисон и др.) показало, что емкость по золоту возрастает с увеличением содержания сильноосновных групп, но при этом снижается селективность смолы по золоту, хотя и менее значительно, чем увеличивается ее емкость. Лучшие показатели по сорбции золота были получены на смоле Деацидит Н с 24% сильноосновных групп.

Из отечественных бифункциональных анионитов наибольшее применение получил АМ-2Б макропористой структуры. Этот анионит содержит матрицу в виде сополимера стирола и ДВБ, обработанную хлорметиловым эфиром и аминированную смесью вторичных и третичных аминов. Структура смолы имеет следующий вид:



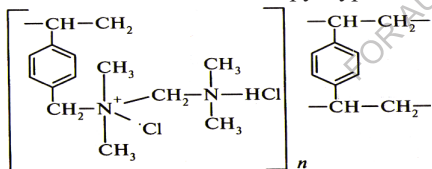
Содержание ДВБ составляет 10—12%. Количество сильноосновных и слабоосновных групп одинаково — по 50%.

Характеристика анионита АМ-2Б: полная обменная емкость по С1-иону из 0,1 н. раствора НС1 составляет 3,2 мг-экв/г, из 0,1 н. раствора NaCl (сильноосновные группы) 1,1 мг-экв/г; насыпная масса сухой смолы 0,42 г/см³; влажность смолы 58%; удельная поверхность 32 м²/г; средний радиус основных пор 100 А; коэффициент набухания в воде (С1-форма) 2,7—3,0; крупность зерен анионита 0,6-1,2 мм (93-95%).

Анионит АМ-2Б имеет достаточно высокую механическую прочность, повышенные кинетические свойства и используется в промышленной практике цианирования. Перед загрузкой в процессе смола промывается тремя—четырьмя объемами 0,5%-ного раствора НС1.

В сорбционном цианировании золота используются также макропористые аниониты АП-3, АП-2 и др. Анионит АП-3, содержащий от 30 до 70% сильноосновных групп, по структуре и свойствам аналогичен АМ-2Б.

Анионит АП-2 получают с использованием в качестве диамина метилметиленадиамина. Структура АП-2 имеет следующий вид:



Он проявляет бифункциональные свойства за счет наличия у диаминов двух ионизированных групп с разной константой ионизации. Одной из них молекула диамина присоединяется к хлорметильной группе бензольного кольца, образуя четвертичное аммониевое основание, а вторая остается свободной (связана с первой) и имеет характер третичной аминогруппы. Наличие двух ионизированных аминогрупп при одной функциональной группе полимера заметно повышает селективность и емкость его по золоту по сравнению с анионитом АП-3.

Смола АМ обладает наименьшей селективностью и емкостью в отношении цианистого комплекса золота. При переходе к бифункциональным анионитам макропористой структуры АМ-2Б, АП-3 и АП-2 эти показатели резко возрастают, особенно для смолы АП-2-12п.

Контрольные вопросы.

1. Перечислите свойства ионообменных смол?
2. Из чего состоит ионообменная смола?
3. Основные характеристики ионообменных смол?

4.3. Основные параметры и технологические схемы процесса сорбционного выщелачивания

Использование ионообменных смол в цианистом процессе может осуществляться несколькими методами:

- 1) сорбцией золота и серебра из цианистых растворов после отделения их от обеззолоченной рудной фазы;
- 2) сорбцией золота и серебра из цианистых пульп после выщелачивания;
- 3) сорбцией золота и серебра из цианистых пульп во время выщелачивания — сорбционное выщелачивание.

Первый способ самый простой и предполагает сорбцию золота и серебра из цианистых растворов вместо обычно применяемого осаждения их цинковой пылью. Однако в связи с высокой стоимостью ионообменных смол и сложностью процесса их регенерации этот метод экономически невыгоден и не может пока конкурировать с более дешевым и хорошо освоенным способом осаждения цинком.

По второму методу сорбция растворенного золота и серебра производится непосредственно из цианистых пульп после завершения процесса выщелачивания в агитационных аппаратах. Основным преимуществом метода является исключение из процесса энергоемкой и дорогостоящей операции фильтрования пульпы после цианирования для отделения золотосодержащих растворов. К недостаткам способа относятся неиспользование эффекта сорбционного выщелачивания и вследствие этого большая продолжительность процесса выщелачивания и соответственно больший объем аппаратуры и большая величина капитальных и эксплуатационных затрат.

Наибольший интерес представляет третий способ, который состоит в частичном или в некоторых случаях полном совмещении операций выщелачивания и сорбции золота и серебра, т.е. сорбционном выщелачивании. Преимуществами процесса являются: а) исключение энергоемких и дорогостоящих операций фильтрования пульп для отделения золотосодержащих растворов; б) значительно меньшая продолжительность процесса выщелачивания золота и серебра при цианировании; в) компактность

оборудования при сорбционном выщелачивании и меньшая величина капитальных затрат; г) некоторое повышение извлечения золота.

Сорбционное цианирование осуществляется по системе полного илового процесса при тонком измельчении руды — до 90-95% класса -0,15 мм и меньше (Б.Н.Ласкорин с сотрудниками). При более крупном помоле руды возникает опасность повышения потерь ионита вследствие разрушения зерен его песковой частью пульпы. В процессе используется крупнозернистый анионит с размерами зерен 0,6—1,5 мм, значительно превышающими размер рудных частиц. Это дает возможность отделять смолу от пульпы в процессе сорбции путем простой операции разделения на сите с размером отверстий 0,4—0,45 мм. При этом более крупные зерна смолы задерживаются на сите, а мелкие частицы руды и раствор проходят через сито и направляются в последующие аппараты (рис. 23.).

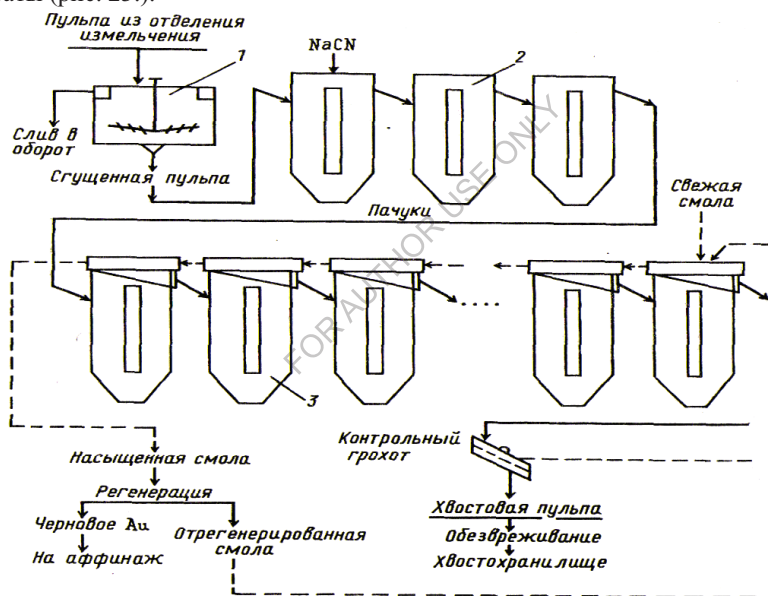


Рис. 4.1 Принципиальная технологическая схема сорбционного цианирования золотосодержащих руд: 1 — сгуститель; 2 — пачук предварительного цианирования; 3 — пачук сорбционного выщелачивания; ————— поток пульпы; - - - - - поток смолы аппаратах, обычно пневматических агитаторах — пачуках, в условиях, определяемых экспериментально: отношение ж : т = 1...2 : 1, продолжительность выщелачивания 3—6 ч, оптимальная концентрация NaCN и CaO (для кварцево-окисленных руд 0,03-0,05% NaCN и 0,01-0,02% CaO).

В процессе предварительного цианирования в раствор переходит большая часть золота — от 60 до 80% количества золота, извлекаемого цианированием, в зависимости от характера руды. Оставшаяся недорастворенная часть золота извлекается при последующем процессе сорбционного выщелачивания. Предварительное выщелачивание большей части золота создает более благоприятные условия для сорбционного процесса, так как емкость анионита возрастает с повышением содержания золота в растворе.

Сорбционное выщелачивание наиболее эффективно осуществляется непрерывным противоточным методом в системе нескольких (8—12 и более) последовательно соединенных сорбционных аппаратов с пневматическим перемешиванием, оборудованных сетчатым дренажем для отделения смолы от пульпы.

Цианистая пульпа из агитаторов предварительного цианирования поступает в первый аппарат сорбционного выщелачивания и проходит через всю систему этих аппаратов, контактируя с противотоком анионита. При этом одновременно с сорбцией золота и других компонентов анионитом происходит дорастворение золота и серебра, оставшихся после предварительного цианирования. Из последнего аппарата выходит пульпа с отвальной концентрацией золота в твердой и жидкой фазах, которая, пройдя контрольный грохот для отделения смолы, уносимой из-за дефектов дренажных сит, обезвреживается от цианистых соединений и сбрасывается в хвостохранилище. Отрегенерированный анионит с добавкой свежего для компенсации его потерь загружают в последний аппарат. Насыщенный золотом сорбент выходит из первого аппарата сорбционного выщелачивания и направляется на регенерацию.

Использование противоточного движения смолы и пульпы позволяет вести процесс с относительно небольшой единовременной загрузкой ионита и получать максимально насыщенную золотом смолу при минимальных потерях растворенного золота с отвальной пульпой.

В связи с расходом цианида и щелочи в процессе сорбционного выщелачивания необходимо производить подкрепление растворов по концентрации свободного NaCN до 0,03-0,05% и защитной щелочи - до 0,005-0,01% CaO для поддержания их растворяющей активности. Это производится на 3-й или 4-й ступени сорбционного выщелачивания или в других пунктах схемы в зависимости от хода процесса.

Одним из основных параметров процесса является величина потока смолы в каскаде аппаратов сорбционного выщелачивания.

Продолжительность процесса сорбции до насыщения сорбента по золоту устанавливается экспериментально. Она значительно превосходит общее время

нахождения пульпы в аппаратах сорбционного выщелачивания вследствие использования крупнозернистой смолы и медленности процесса гелевой диффузии ионов.

Продолжительность сорбционного выщелачивания определяется временем нахождения пульпы в сорбционных аппаратах, в течение которого достигается максимально возможное дорастворение золота из руды и достаточно полное извлечение золота из раствора пульпы анионитом. Продолжительность сорбционного довыщелачивания золота из руды устанавливается экспериментально. В случае кварцево-окисленных руд и кварцево-сульфидных с небольшим содержанием сульфидов она составляет от 6 до 12 ч, иногда больше в зависимости от характера руды и условий проведения процесса (форма нахождения золота, плотность и вязкость пульпы, концентрация реагентов и др.). При цианировании сульфидных руд и концентратов продолжительность сорбционного выщелачивания возрастает до 12—18 ч и более.

Время пребывания пульпы в каскаде сорбционных аппаратов, т.е. время контакта пульпы с анионитом, определяется уравнением $T_{св} = V/\Pi$, где $T_{св}$ — продолжительность сорбционного выщелачивания, ч; V — объем всех сорбционных аппаратов в каскаде, m^3 ; Π — производительность установки по пульпе (поток пульпы), $m^3/ч$.

Продолжительность пребывания пульпы в одном сорбционном пачуке составляет, ч: $t_{св} = T_{св}/N$, где N — число аппаратов в каскаде. Эта величина на основе экспериментально установленной кинетики сорбции золота анионитом должна обеспечить необходимую степень приближения концентрации золота в смоле и растворе к равновесию в данной ступени сорбционного выщелачивания. На практике время нахождения пульпы в каждом сорбционном пачуке колеблется от 0,5 до 2 ч, составляя для средних кварцево-окисленных руд около 1 ч. Такие короткие периоды контакта в каждом аппарате выгодны в кинетическом отношении, так как соответствуют начальному, наиболее круто поднимающемуся участку кинетической кривой сорбции.

4.4. Оборудование, используемое для сорбционного выщелачивания

Для предварительного цианирования пульп используется пневматический перемешиватель типа «пачук» (рис. 4.2.). Пачуки состоят из стального цилиндрического чана 1 с коническим днищем и опорным кольцом, устанавливаемым на фундаменте.

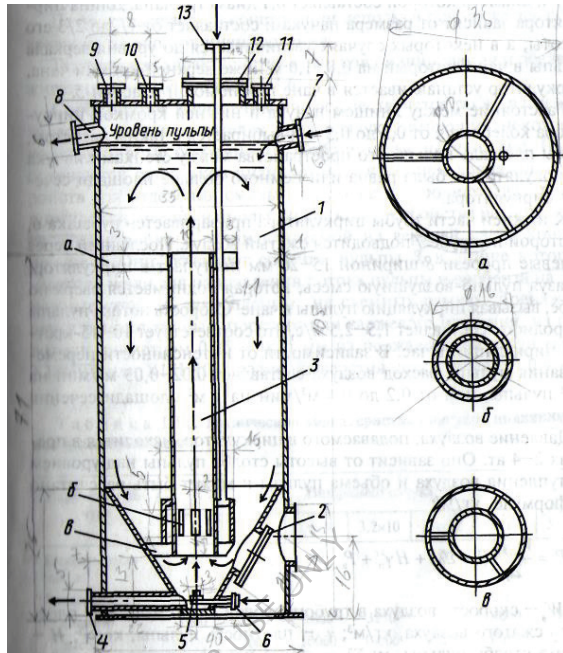


Рис. 4.2. Пачук цианирования и обезвреживания: а — верхнее крепление циркулятора; б — щелевые прорези в циркуляторе для равномерного распределения воздуха; в — нижнее крепление циркулятора

Образующая конической поверхности днища с горизонтальной плоскостью составляет угол в 60° . В конусном днище чана имеется люк 2 для ремонтных работ и патрубков 4 для аварийной разгрузки чана. Отношение диаметра чана к его высоте находится в пределах 1 : 35.

Для эффективного перемешивания пульпы в нижней части чана в центре по его оси устанавливается аэролифтная труба (циркулятор) 3, диаметр которой составляет 0,1 диаметра чана. Длина циркулятора зависит от размера пачука и составляет от $1/2$ до $2/3$ его высоты, а в некоторых случаях увеличивается до уровня зеркала пульпы в чане, который на 0,8-1,0 м ниже верхней кромки чана. Циркулятор устанавливается в чане при помощи пластин.

Скорость потока пульпы в аэролифте составляет 1,5-2,5 м/с, что соответствует 10-15-кратной циркуляции в час.

Давление воздуха, подаваемого в циркулятор, находится в пределах 2-4 ат.

В нижней части пачука находится диспергатор 5.

Пачук закрывается крышкой 9, в которой предусмотрены патрубки: для вентиляции 10, для подачи растворов 11 и реагентов 12, для подачи сжатого

воздуха в циркулятор 13, а также люк для обслуживания верхней части аппарата.

Последовательно соединенные пачуки устанавливаются на одном уровне и пульпа в последующие аппараты поступает самотеком. Пульпа входит в аппарат через патрубок 7, а выходит через патрубок 8.

Сорбционное выщелачивание осуществляется также в пневматических перемешивателях типа «пачук», имеющих некоторые конструктивные особенности. Сорбционные пачуки (рис. 25) отличаются от пачуков цианирования наличием дренажных устройств для отделения смолы от пульпы и аэролифта для транспортировки пульпы и смолы. Дренажные устройства располагаются в надстройке 2, устанавливаемой на верхней части корпуса пачука 1. Они включают сборник пульпы 3, в днище которого имеются щели для направления потока пульпы и сорбента на дренажные сетки 4, закрепленные на съемных рамках. Дренажные сетки бывают тканые, простого или саржевого плетения, из проволоки диаметром 0,25 — 0,35 мм из нержавеющей стали марок X18H9T или X18H10T; размер отверстия сетки (ячейки) 0,4 мм.

Таблица 4.1.

Техническая характеристика пачуков цианирования и обезвреживания

Параметры пачука	Типоразмер пачука, м						
	1x3	2,2x7	2,6x10	3,2x10	3,4x12	4x17	5,6x22
Емкость работы	2	25	50	75	100	200	500
Размеры, мм:							
диаметр	1000	2200	2600	3200	3400	4000	5600
высота	3000	7000	10000	10000	12000	17000	22000
Соотношение высоты к диаметру	3,0	3,2	3,85	3,1	3,5	4,25	3,9

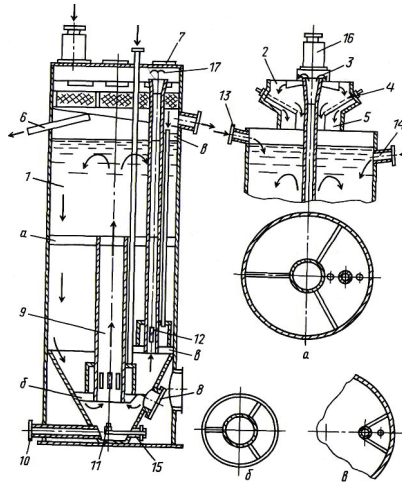


Рис. 4.3. Пачук сорбционного выщелачивания: а - верхнее крепление циркулятора б - нижнее крепление циркулятора; в - верхнее и нижнее крепление

Производительность дренажей для глинистых руд не превышает $25 \text{ м}^3/\text{ч}$, а для кристаллических она достигает $50 \text{ м}^3/\text{ч}$ на 1 м^2 сетки. Для нормальной работы дренажей необходимы предварительное удаление из пульпы древесной щепы грохочением и систематическая очистка сеток.

Под дренажными сетками установлены лотки 5 для сбора пульпы и вывода ее из пачука. Отделяемая от пульпы смола $+0,4 \text{ мм}$ скатывается с сетки обратно в пачук, а частично отсекается в желоб 6, по которому самотеком транспортируется в предшествующий пачук. Количество смолы, выводимой из пачука, регулируется в широких пределах положением отсекающего, состоящего из подвижного лотка, перемещаемого по отношению к краю сетки.

Смола поступает в пачук через патрубок 13 с углом наклона не менее 15° , а пульпа — через патрубок 14. Верхняя крышка дренажной надстройки снабжена двумя люками 7 для осмотра, ремонта и монтажа аэролифта, а также вентиляционным патрубком 16. Для предотвращения захвата пульпы вентиляцией над аэролифтом устанавливается отражатель 17.

Подача пульпы со смолой на сетчатый дренаж производится при помощи аэролифта 12, прикрепляемого пластинами к корпусу пачука. В нижней части пачука расположены диспетатор 11, 15 и люк для аварийного освобождения 8. Расход воздуха на транспортировку пульпы зависит от ряда факторов (плотность пульпы, высота подъема, давление воздуха и др.) и находится в пределах $1-2 \text{ м}^3/\text{м}^3$ пульпы. Давление воздуха для работы аэролифта не

превышает 2 ат. Расход и давление воздуха для перемешивания пульпы такие же, как и в пачуках цианирования.

Уровень пульпы в пачуках зависит от количества пульпы, поступающей в аппарат и откачиваемой аэролифтом, и поддерживается на 0,8-1 м ниже верхней кромки чана.

Поддержание оптимального уровня пульпы в каждом пачуке по всей технологической цепи осуществляется автоматической системой, воздействующей на подачу сжатого воздуха в аэролифты. При снижении уровня пульпы регулирующий клапан уменьшает подачу воздуха в аэролифт, снижая скорость выгрузки пульпы.

Таблица 4.2.

Техническая характеристика пачуков сорбционного выщелачивания

Параметры пачука	Типоразмер пачука, м								
	1x3	2,2x7	2,6x10	3,2x10	3,4x12	3,6x16	4x17	4,6x19	5,6x22
Емкость рабочая, м ³	2	25	50	75	100	150	200	300	500
Размеры, мм:									
диаметр	1000	2200	2600	3200	3400	3600	4000	4600	5600
высота	3000	7000	10000	10000	12000	16000	17000	19000	22000
Отношение высоты к	3,0	3,2	3,85	3,1	3,5	4,45	4,25	4,1	3,9

Техническая характеристика пачуков двух типов приведена в табл. 12.

К недостаткам сорбционных аппаратов типа «пачук» относятся: 1) большая одновременная загрузка смолы; 2) большое число ступеней сорбции и большая площадь, занимаемая оборудованием; 3) большой расход воздуха на перемешивание и транспортирование смолы и пульпы; 4) повышенный расход смолы при многократном прохождении по поверхности дренажных сит с возвратом большей части ее обратно в пачук; 5) возможность «проскока» смолы и пульпы через аппарат без необходимого времени контакта.

Контрольные вопросы.

1. В каких аппаратах проводят сорбционное выщелачивание?
2. Объясните технологию сорбционного выщелачивания?
3. Как влияет щепка на процесс цианирования?

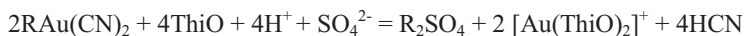
4.5. Десорбция благородных металлов из насыщенных анионитов и их регенерация

Насыщенный ионит, помимо золота, содержит значительное количество примесей – железа, меди, цинка, никеля, ионов CN^- и т.д. Для извлечения золота и удаления примесей ионит подвергают регенерации. В результате регенерации восстанавливаются его сорбционные свойства, что делает возможным его многократное использование. Введение в процесс свежего ионита сводится при этом к минимуму необходимому лишь для восполнения механических потерь смолы.

Регенерация ионита – сложная и ответственная часть сорбционной технологии. Она заключается в десорбции (элюирования) золота и примесей различными растворителями. Десорбцию проводят в динамических условиях, пропуская десорбирующий раствор (элюент) через слой смолы, находящийся в вертикальной колонне. Динамический способ позволяет достичь высокой степени десорбции при минимальном расходе элюента.

Для эффективного проведения элюирования необходим правильный выбор элюирующего раствора, достаточно высокая его концентрация, ограниченная скорость подачи раствора, повышение температуры. Эти факторы являются важнейшими и в технологии регенерации ионита.

Наиболее эффективным десорбентом золота являются серно- и солянокислые растворы тиомочевины $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, десорбирующее действие тиомочевины обусловлено тем, что она образует с золотом прочный комплекс катионного типа $[\text{Au}(\text{ThiO})_2]^+$, не удерживаемый анионообменной смолой:



Кислый характер десорбирующего раствора способствует удалению цианида в виде летучей синильной кислоты, что смещает равновесие реакции вправо. Оптимальному составу десорбирующего раствора соответствуют концентрации тиомочевины 80-90 и кислоты 20-30 г/л. В качестве последней обычно применяют наиболее дешёвую H_2SO_4 . Помимо золота, в тиомочевинный раствор переходят также серебро и медь.

Молекулы тиомочевины весьма интенсивно поглощаются анионитом в результате физической адсорбции. Поэтому при пропускании тиомочевинного раствора через слой насыщенным золотом смолы первые 1-1,5 объёма вытекающего элюата практически не содержат тиомочевины, а следовательно, и золота. И только после насыщения анионита

тиомочевинной, когда концентрация последней в элюате достигнет 10-15 г/л, начинается десорбция золота.

Учитывая эти особенности элюирования золота, операцию обработки смолы тиомочевинным раствором ведут в две стадии. На первой, называемой сорбцией тиомочевинины, через слой смолы пропускают 1-1,5 объёма обратного (обеззолоченного) раствора тиомочевинины; в вытекающем элюате золото и тиомочевина отсутствуют, поэтому его нейтрализуют и направляют в отвал. На второй стадии, называемой десорбцией золота, через насыщенную тиомочевинной смолой пропускают остальной тиомочевинный раствор (4-5 объёмов), максимально полно десорбируя золото. Получаемый золотосодержащий раствор, так называемый товарный регенерат, направляют на осаждение золота.

Проведение процесса в две стадии позволяет, во-первых, повысить концентрацию золота в товарном регенерате и тем самым упростить его дальнейшую переработку и во-вторых, предотвращает накопление примесей (за счёт их вывода с элюатом первой стадии) в тиомочевинном растворе при его использовании в обороте.

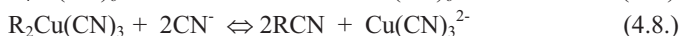
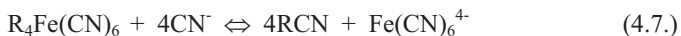
Элюирование смолы кислыми растворами тиомочевинины не обеспечивает нужную степень регенерации ионита и восстановление его первоначальных свойств. Растворы тиомочевинины достаточно полно вымывают из смолы только золото, серебро, медь, тогда как остальные примеси десорбируются лишь в небольшой степени. Поэтому регенерация смол, как правило, предусматривает проведение дополнительных операций с целью удаления всех примесей.

ОТМЫВКА НАСЫЩЕННОЙ СМОЛЫ ОТ ИЛОВ, ЩЕПЫ И РЕЗИНОВОЙ КРОШКИ. Смола, поступающая из отделения сорбции, содержит тонкую шламовую примазку, называемую илом. Илы взаимодействуют с реагентами и загрязняют технологические растворы. Кроме илов со смолой в отделение регенерации поступают щепы и резиновая крошка. Частичное отделение щепы, илов и резиновой крошки от смолы производится в колонке в восходящем потоке технической воды.

Смола по трубопроводу из отделения сорбции попадает сверху. Снизу колонны подается вода техническая с объемным расходом 30-35 м³/час. Легкие частицы (илы и смола) выносятся потоком воды вверх, а более тяжелые (щепы и резина) оседают на дно колонны. Щепы и резина сбрасываются через сливной патрубок в дренаж и затем откачиваются в отделение сорбции на цианирование. Поднятые смолы и илы подаются на барабанный грохот, где смола отмывается от илов технической водой. Поступающая в отделение регенерации смола визуально контролируется на

содержание песков, смолы и резины. Качество отмывки смолы проверяется по наличию механических примесей в смоле, выходящей с грохота. Подача воды на отмывку регулируется с помощью расходомера и регистрируется показывающим и записывающим прибором.

ЦИАНИСТАЯ ОБРАБОТКА СМОЛЫ. Цианистая обработка смолы предназначена для очистки смолы от соединений железа и меди раствором с концентрацией NaCN 40-45 г/л. Железо и медь переходят в раствор по реакциям ионного вытеснения:



Одновременно с железом и медью десорбируются кобальт и цинк. В раствор также переходят небольшие количества золота и серебра.

Раствор цианида натрия из реagenтного отделения и промывные воды после отмывки от NaCN поступают в буферную емкость, в которой готовится раствор заданной концентрации. Концентрация NaCN в растворе регулируется автоматически с записью на диаграмме; работа автоматической системы по поддержанию заданной концентрации реагента контролируется по результатам химического анализа. Смола после цианистой обработки поступает на отмывку от NaCN. Продолжительность прокачки растворов на цианистой обработке не менее 6-ти часов; соотношение объемов смола/раствор равно 1: 3; скорость подачи раствора 14 ÷ 14,5 м³/ч.

ОТМЫВКА СМОЛЫ ОТ ЦИАНИДА НАТРИЯ. Отмывка от NaCN предназначена для утилизации цианида и предотвращения интенсивного выделения HCN при последующей обработке смолы серной кислотой.

Отмывка смолы проводится горячей (55-60°C) питьевой водой до содержания цианида натрия в растворе не более 1 г/л. Отношение объемов вода/смола равно 3:1, т.е. на 1 объем смолы должны расходоваться 3 объема воды. Объемный расход воды при этом составляет 14,0 ÷ 14,5 м³/ч, а продолжительность отмывки – не менее 6-ти часов.

Промывные воды направляются на приготовление раствора для цианистой обработки смолы, а отмываемая смола поступает на кислотную обработку.

КИСЛОТНАЯ ОБРАБОТКА СМОЛЫ. Операция кислотной обработки смолы имеет целью очистку анионита от комплексных цианидов цинка, кобальта, никеля, а также перевод смолы из цианидной формы в сернокислотную путем осуществления реакций обмена анионов примесей на сульфат-анионы:



Содержание H_2SO_4 в растворе операции кислотной обработки составляет от 40 до 50 г/л. Промывная вода доукрепляется серной кислотой до концентрации по H_2SO_4 40-50 г/л. Время окончания обработки определяется по достижению концентрации H_2SO_4 в растворе, не менее 10 г/л. Выходящий раствор направляется в колонку отстаивания. После отстаивания осветленные растворы самотеком поступают в хвостовой пробоотборник отделения сорбции; пульпа, содержащая смолу класса -0,5 мм, периодически сливается через нижний слив колонны в зумпф дренажного насоса и откачивается на сорбцию.

Продолжительность прокачки растворов на кислотной обработке не менее 6-ти часов; отношение объемов смола/раствор составляет 1:2,3÷2,8 объемный расход подаваемого раствора – 15÷16 м³/ч. После сернокислотной обработки смола отмывается от H_2SO_4 питьевой водой при отношении объемов смола/вода 1:1,2÷1,4. Объемный расход питьевой воды 7 м³/ч. Продолжительность отмывки не менее 6-ти часов. Промывной раствор используется для приготовления рабочего сернокислотного раствора. С целью снижения количества щепы и резины в колонках производится выборка этих материалов с зеркала колонок. Удаленные из колонок щепы и резина сушатся на сетчатых стеллажах и направляются на сжигание.

СОРБЦИЯ ТИОКАРБАМИДА. Целью указанной операции является утилизация тиокарбамида из маточных растворов после фильтрации золотосодержащих гидратов и подготовка смолы к десорбции золота.

Сорбция тиокарбамида (под этим термином следует понимать не ионообменную реакцию, а удержание молекул $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ в порах анионита осуществляется в регенерационных колонках. Рабочий раствор содержащий 60-80 г/л $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, поступает для приготовления раствора кислотной обработки смолы.

Продолжительность прокачки растворов не менее 6-ти часов; отношение объемов смола/раствор составляет 1:1,6÷1,7, причем из них 1:1,1÷1,2 – оборотные растворы (маточные растворы после фильтрации золотосодержащих гидратов) и 1:0,5÷0,6 – последние объемы выводимого с товарного регенерата. Объемный расход раствора $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (скорость подачи) - 7,5÷8,0 м³/ч. После насыщения раствором тиокарбамида смола направляется на десорбцию золота.

ДЕСОРБЦИЯ ЗОЛОТА. Операция десорбции золота имеет целью снятие золота и серебра со смолы и перевода их в раствор товарного регенерата.

Десорбция золота проходит в регенерационных колонках под действием раствора, содержащего 70-90 г/л $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ и $15 \div 20$ г/л H_2SO_4 .

Продолжительность прокачки растворов не менее 6-ти часов; отношение объемов смола/раствор равно 1 : (3,0 \div 3, 5); объем выводимого товарного регенерата $14 \div 16$ м³/ч.

Десорбция золота проходит по реакции:



Десорбирующий раствор подается в регенерационную колонку, затем в сепараторе раствор дополнительно подвергается нагреву глухим паром до 55°C. Из выводимого товарного регенерата проводится отдувка циановодорода из раствора посредством сжатого воздуха. Степень (качество) отдувки определяется пробным осаждением товарного регенерата гидроксидом натрия при $\text{pH}=10 \div 11$.

Смола направляется на отмывку от тиокарбамида. Объем выведенного товарного регенерата регистрируется записывающим и показывающим прибором.

ОТМЫВКА ОТ ТИОКАРБАМИДА. Операция предназначена для отмывки смолы от тиокарбамида и возврата раствора $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ в процесс десорбции драгоценных металлов. Отмывка проводится горячим раствором (55 \div 60°C) H_2SO_4 с концентрацией 40 \div 50 г/л. Продолжительность прокачки раствора не менее 6-ти часов; отношение объемов смола/раствор равно 1: 1,5; объемный расход раствора 7,0 \div 7,5 м³/ч.

Раствор H_2SO_4 готовят путем доукрепления концентрированной серной кислотой промывного раствора после операции промывки смолы от серной кислоты. Концентрация серной кислоты регистрируется записывающим и показывающим прибором.

Промывные воды, т.е. объединенный раствор серной кислоты и частично удаленного из пор анионита тиокарбамида поступают на приготовление десорбирующего раствора.

Частично отмытая от тиокарбамида смола направляется на операцию отмывки от серной кислоты.

ОТМЫВКА ОТ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ. Операция предназначена для отмывки смолы от остатков тиокарбамида и серной кислоты. Отмывка проводится горячей питьевой водой (55 \div 60°C) до содержания тиокарбамида в растворе не более 7 г/л. Продолжительность подачи воды не менее 6-ти

часов; отношение объемов смола/вода составляет 1:1,5; объемный расход воды $7,0 \div 7,5 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Промывные воды направляются на операцию серноокислотной отмывки смолы от тиокарбамида. Отмытая от тиокарбамида и серной кислоты смола поступает на щелочную обработку.

ЩЕЛОЧНАЯ ОБРАБОТКА. Операция предназначена для снятия со смолы тиосульфатов, сульфатов, элементарной серы, цинка и перевода смолы в ОН-форму раствором гидроксида натрия с концентрацией 15-20 г/л. Продолжительность промывки растворов не менее 5-ти часов. Объемный расход раствора $15 \div 16 \text{ м}^3/\text{ч}$. Отработанный раствор щелочной обработки смолы направляется в колонку смешения. Отношение объемов смола/раствор составляет 1: 2,5.

ОТМЫВКА ОТ ЩЕЛОЧИ. Операция отмывки от NaOH проводится горячей питьевой водой ($55 \div 60^\circ\text{C}$) до содержания гидроксида натрия в растворе не более 1 г/л. Продолжительность подачи воды на отмывку от NaOH не менее 5-ти часов. Отношение объемов смола/раствор составляет 1:2,5; объемный расход воды $15-16 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Отработанный раствор направляется в буферную емкость, где доукрепляется концентрированным раствором гидроксида натрия до концентрации NaOH $15 \div 20 \text{ г/л}$, подогревается глухим паром в сепараторе и используется на щелочной обработке смолы. Отмытая смола после замера ее объема откачивается в отделение сорбции.

Последовательность операций такова, что основная масса примесей удаляется из смолы перед десорбцией золота. Поэтому концентрация примесей в товарном регенерате невелика, и после осаждения из него золота отработанный тиомочевинный раствор может быть использован как оборотный, что сокращает расход дорогостоящего реагента. С повышением температуры элюирующих растворов полнота и скорость десорбции золота и примесей возрастают. Поэтому большинства операций регенерации проводят при $40-60^\circ\text{C}$. Применение более высоких температур невозможно из-за ограниченной термической стойкости сорбента. Общая продолжительность регенерации, включая операции водной промывки, достигает 200-250 ч; из них 75-90 ч занимает десорбция золота.

Контрольные вопросы

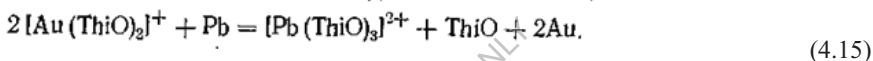
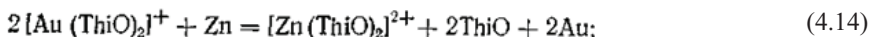
1. Цель проведения процесса регенерации?
2. Перечислите стадии регенерации?
3. С помощью какого реагента проводят процесс регенерации?

4.6. Извлечение золота и серебра из растворов кислотной тиомочевины

В результате десорбции со смолы золота и серебра получают товарный регенерат, в котором концентрация золота составляет 0,5—2 г/л. В качестве примесей в товарном регенерате присутствуют медь, железо и некоторые другие металлы.

Известно несколько способов осаждения золота и серебра из тиомочевинных растворов: цементация, осаждение щелочью, электролиз с нерастворимыми анодами.

Первый способ основан на вытеснении благородных металлов менее благородными (цинком, свинцом, алюминием) в соответствии с рядом окислительных потенциалов металлов в тиомочевинных растворах:



Стандартные потенциалы металлов в тиомочевинном растворе приведены ниже:

Полуреакция восстановления:	φ°, В
$[\text{Au}(\text{ThiO})_2]^+ + e \rightleftharpoons \text{Au} + 2\text{ThiO} \dots \dots \dots$	+0,38
$[\text{Ag}(\text{ThiO})_3]^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag} + 3\text{ThiO} \dots \dots \dots$	+0,023
$[\text{Cu}(\text{ThiO})_4]^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu} + 4\text{ThiO} \dots \dots \dots$	-0,12
$[\text{Pb}(\text{ThiO})_3]^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb} + 3\text{ThiO} \dots \dots \dots$	-0,65
$[\text{Zn}(\text{ThiO})_2]^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn} + 2\text{ThiO} \dots \dots \dots$	-0,78

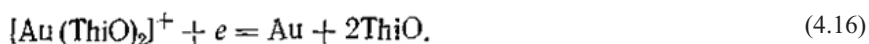
Цементация обеспечивает достаточно полное и быстрое осаждение золота и серебра, однако, получающиеся цементные осадки содержат небольшое количество благородных металлов (10—20%) и требуют применения специальных методов доводки перед направлением на аффинаж.

К числу серьезных недостатков метода следует также отнести значительный расход металла-осадителя и накопление этого металла в тиомочевинном растворе. Последнее ведет к снижению скорости десорбции золота и серебра при оборотном использовании тиомочевинного раствора и делает необходимым периодическую замену этого раствора свежим. В результате расход тиомочевины возрастает.

При осаждении щелочью золото и серебро выпадают в осадок в виде малорастворимых гидроксидов. Одновременно осаждаются также медь, железо и некоторые другие примеси, присутствующие в товарном регенерате. Пульпу фильтруют, раствор возвращают на регенерацию, а осадок прокачивают, получая продукт, содержащий 35—50 % суммы золота и серебра. Этот продукт подвергают специальной переработке для повышения содержания благородных

металлов, после чего направляют на аффинаж. Рассматриваемый метод достаточно прост и обеспечивает необходимую полноту осаждения благородных металлов. Его основными недостатками являются низкое содержание благородных металлов в получаемом осадке, повышенный расход тиомочевины (вследствие ее частичного разложения в щелочной среде) и кислоты, снижение десорбирующей способности оборотных тиомочевинных растворов в результате накопления в них сульфата натрия.

Наиболее совершенным методом осаждения золота из товарного регенерата является электролиз с нерастворимыми анодами. При пропускании через регенерат постоянного тока на катоде восстанавливается золото:



Вместе с золотом восстанавливается серебро:



Металлы-примеси, имея потенциалы более отрицательные, чем потенциалы золота и водорода, на катоде восстанавливаются в небольшой степени.

Вследствие невысокого содержания золота в растворе процесс протекает в режиме предельного тока при совместном разряде ионов водорода:

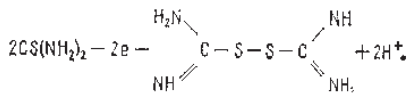


Последняя реакция является на катоде доминирующей, катодный выход по току в расчете на золото обычно не превышает 10—15 %.

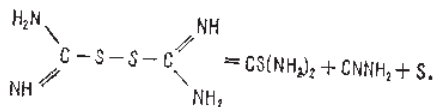
Основной анодный процесс — окисление молекул воды с выделением газообразного кислорода:



Если не принять специальных мер, на аноде возможно также окисление тиомочевины с образованием формамидиндисульфида:



Это соединение разлагается, давая тиомочевину, цианамид CNNH_2 и элементарную серу:



Окисление тиомочевины на аноде — явление нежелательное, так как ведет к излишнему расходу этого реагента, загрязняет катодный осадок образующейся элементарной серой и способствует обратному химическому растворению осажденного золота. Последнее обусловлено тем, что в присутствии формамидиндисульфида, обладающего окислительными свойствами, тиомочевина способна растворять благородные металлы.

Во избежание анодного разрушения тиомочевины катодное и анодное пространства электролизера разделяют ионитовой мембраной. В катодное пространство подают золотосодержащий тиомочевинный раствор (католит), в анодном находится разбавленный (~20 г/л) раствор H_2SO_4 (анолит). Таким образом удастся предотвратить попадание тиомочевины в анодное пространство.

Для разделения анодного и катодного пространств обычно применяют катионитовые мембраны. Рассмотрим, как изменяется состав анолита и католита в процессе электролиза (рис. 103, а). Пусть через электролизер прошло количество электричества, равное 1 Фарадею. Тогда на аноде в результате протекания реакции (189) образуется 1 моль ионов H^+ . Но так как перенос тока через раствор осуществляется только катионами H^+ (катионитовая мембрана непроницаема для анионов), то при прохождении 1 Фарадея такое же количество ионов H^+ будет перенесено из анодного пространства в катодное. Количество анионов SO_4^{2-} в анолите останется неизменным. Таким образом, каких-либо изменений в составе анолита не произойдет.

Примем катодный выход по току равным 10 %. Тогда при прохождении 1 Фарадея на катоде восстановится 0,1 моля $[\text{Au}(\text{Thio})_2]^+$ (при этом освободится 0,2 моля тиомочевины) и 0,9 моля ионов H^+

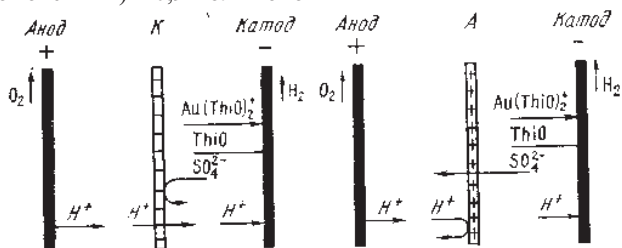


Рис. 4.4. Электролиз золота с применением катионитовой (слева) и анионитовой (справа) мембран

Количество ионов H^+ в катодном пространстве возрастает на 0,1 моля. Количество анионов не изменится. Таким образом, катодит обедняется золотом и обогащается тиомочевинной и серной кислотой, причем при осаждении каждого моля золота в катодите накапливается 2 моля тиомочевинины и 0,5 моля H_2SO_4 .

Рассуждая аналогичным образом, можно показать, что в случае применения анионитовых мембран (рис. 103,6), на каждый моль осажденного золота в анолите будет накапливаться 5 молей H_2SO_4 , а в катодите — регенерироваться 2 моля тиомочевинины и уходить из него 4,5 моля H_2SO_4 . «Переход» кислоты из катодного пространства в анодное — явление нежелательное, главным образом потому, что повышение кислотности анолита ухудшает стойкость нерастворимых анодов. Поэтому электролизеры обычно оборудуют катионитовыми мембранами.

Теоретически в катодном пространстве электролизера, работающего с применением катионитовых мембран, должна регенерироваться вся тиомочевина и половина серной кислоты, расходуемые при десорбции золота с ионита [см. реакцию (180)]. Состав анолита должен оставаться неизменным. В реальных условиях электролиза таких результатов достичь не удастся. Это связано с тем, что селективность существующих мембран не идеальна: катионитовые мембраны в некоторой степени проницаемы также и для анионов. Поэтому в процессе электролиза в переносе тока через раствор участвуют не только катионы H^+ , но отчасти и анионы SO_4^{2-} . Нетрудно видеть, что в этом случае небольшое количество регенерированной серной кислоты (тем меньше, чем выше селективность мембраны) окажется в анодном пространстве, т. е. кислотность анолита в процессе электролиза будет постепенно возрастать. Именно это и наблюдается на практике. При наличии в мембранах микротрещин и других дефектов возможно частичное проникновение катодита в анодное пространство. Это также ведет к повышению кислотности анолита и является причиной того, что в анолите обычно присутствуют небольшие (менее 0,5 г/л) количества тиомочевинины.

Как уже указывалось, катодный процесс восстановления золота идет в режиме предельного тока, т. е. скорость осаждения золота контролируется диффузией катионов $[Au(Thio)_2]^+$ к поверхности катода. Поэтому интенсификация процесса может быть достигнута приемами, ускоряющими диффузию — перемешиванием и нагревом электролита.

Перемешиванию электролита способствует выделение на катоде газообразного водорода. С повышением силы тока, протекающего через электролизер, количество выделяющегося водорода возрастает и, следовательно, растет интенсивность перемешивания. Однако одновременно

вследствие экранирования катода пузырьками выделяющегося газа уменьшается эффективная поверхность осаждения золота. Поэтому для каждого электролизера существует оптимальная токовая нагрузка, при которой производительность аппарата максимальна. Дополнительное перемешивание достигается созданием циркуляции электролита через катодное пространство.

Скорость электролиза возрастает с повышением температуры электролита. Однако вследствие невысокой термической стойкости ионитовых мембран температура электролита не должна превышать 40—50 °С.

Наиболее действенный метод интенсификации электролиза золота — увеличение катодной поверхности в расчете на единицу объема электролизера. Высокоразвитая поверхность достигается применением катодов в виде блоков, состоящих из множества тонких пластин, или, что более эффективно, изготовлением катодов из специальных волокнистых углеродных материалов. Последние представляют собой рыхлую массу, состоящую из тончайших (толщиной 5—10 мкм) нитей и имеют поэтому большую удельную поверхность (0,2—0,3 м²/г). Волокнистые углеродные материалы стойки в агрессивных средах и достаточно электропроводны. Их получают термической обработкой вязкой основы в виде различного рода войлоков, тканей и т. п.

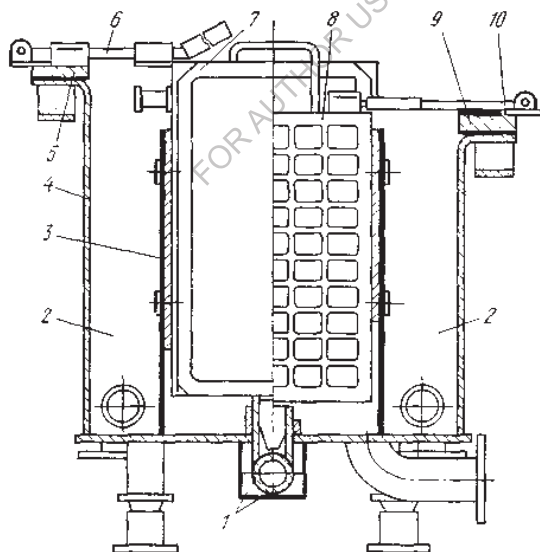
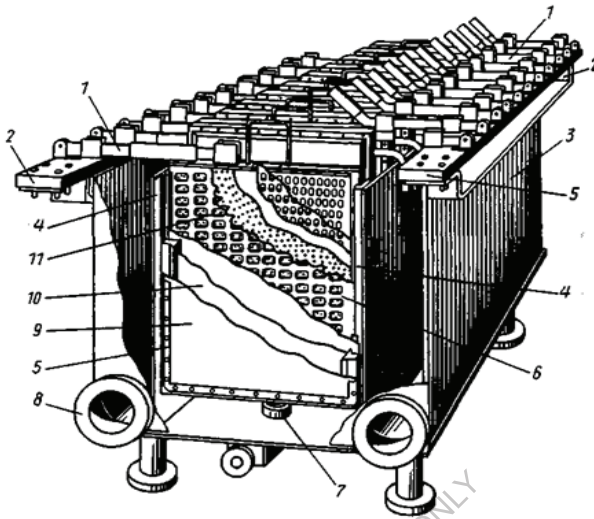


Рис. 4.5. Электролизер ЭУ—I с катодами из волокнистого углеродного материала

Рис. 4.5.



Внешний вид электролизера осаждения ЭУ-1: 1 — токоподводы; 2 — шины; 3 — корпус; 4 — направляющие; 5 — планки; 6 — катод; 7 — штуцер; 8 — патрубки для вывода католита и анолита; 9 — мембрана; 10 — анод; 11 — виннипластовая сетка

На рис. 4.5. показан разрез электролизера с катодами из волокнистого углеродного материала. Аппарат состоит из титанового корпуса 4, в котором поочередно установлено десять катодных 8 и одиннадцать анодных 7 камер. Фиксация положения камер достигается направляющими 3. Подача католита в катоды и анолита в аноды осуществляется через соответствующие коллекторы 1, расположенные в днище электролизера. Отвод католита и анолита производится также отдельно через сливные карманы 2. Для токоподвода служат две титановые шины — анодная 5 и катодная 9, уложенные на отбортованные стенки электролизера и снабженные ножевыми контактами 6 и 10 для подключения соответственно анодов и катодов.

Катодная камера (рис. 4.5.) представляет собой рамку 1 из винипласта или полиметилметакрилата с двумя перфорированными токоподводящими стенками 3 из титана, на которые с наружных сторон укладывается волокнистый углеродный материал 4. Последний прижимается к стенкам виннипластовой сеткой 5, закрепляемой решетчатыми виннипластовыми крышками 2. Верхняя часть рамки 6 выполнена из титана и служит для закрепления на ней с помощью винтов 7 перфорированных токоподводов 3. Золотосодержащий раствор через штуцер 8 поступает внутрь катодной камеры

и фильтруется через углеродный материал. В объеме последнего под действием постоянного тока осаждается золото. Обеззолоченный раствор переливается в сливной карман и выводится из электролизера.

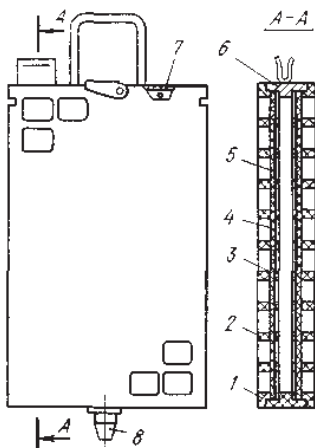


Рис. 4.6. Катодная камера

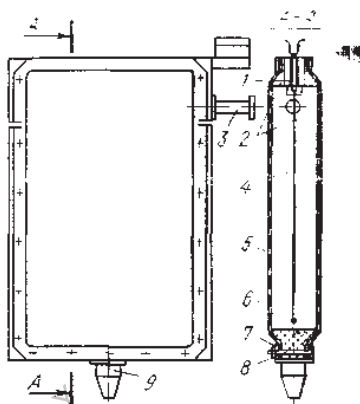


Рис. 4.7. Анодная камера

Анодная камера (рис. 106) выполнена в виде рамки 6 из полиметилметакрилата. Через верхнюю перекладину рамки 2 проходит токоподвод 1, на который навешивается служащая анодом платиновая сетка 4. Для изготовления анодов могут использоваться и другие менее дефицитные материалы (графит, свинец), однако стойкость их значительно меньше. С двух сторон к рамке крепятся катионитовые мембраны 5, которые по периметру прижимаются титановыми накладками 7 и стягиваются винтами 8. Этим достигается герметичность камеры. Анолит поступает в камеру снизу через штуцер 9 и выходит сверху через штуцер 3 в сливной карман электролизера. Техническая характеристика электролизера приведена ниже.

Производительность по товарному регенерату, м ³ /сут	22-25
Сила постоянного тока, А	1000-1300
Напряжение, В ...	4-6
<hr/>	
Количество камер, шт:	
катодных	10
анодных	11
<hr/>	
Геометрические размеры катода, мм	254x374x2
<hr/>	
Масса углеродного материала в одной катодной камере, кг	1,5—2,0

Эффективная поверхность одного катода, м ²	30—40
Скорость циркуляции, м ³ /ч:	
католита	8—10
анолита	0,15—0,2
Габаритные размеры, мм	935x1220x805
Масса, кг	308

Благодаря очень большой катодной поверхности производительность электролизера в 60—100 раз превосходит производительность равновеликого электролизера с плоскими катодами.

Во избежание забивания катодов взвешенными частицами поступающий на электролиз товарный регенерат подвергают контрольной фильтрации на фильтрпрессах. Электролиз ведут в циркуляционном режиме. Отфильтрованный товарный регенерат из напорной емкости самотеком поступает в электролизер и распределяется по катодным камерам. Выходящий из электролизера частично обеззолоченный католит вновь закачивается в напорную емкость. Раствор циркулирует между емкостью и электролизером до тех пор, пока не будет достигнута заданная степень осаждения золота (обычно 96—98%). Обеззолоченный раствор возвращается в цикл регенерации смолы. Как показывает практика эксплуатации электролизных установок, при многократном обороте тиомочевинных растворов концентрация примесей в них стабилизируется на уровне, не ухудшающем десорбцию золота.

Для циркуляции анолита служит специальная напорная емкость, откуда анолит самотеком поступает в анодные камеры электролизера. При повышении кислотности анолита свыше 50 г/л его заменяют свежим. Отработанный анолит идет в оборот на кислотную обработку смолы.

Электролиз золота ведут также в режиме электроолюирования. В этом случае тиомочевинный раствор циркулирует между колонной с насыщенной золотом смолой и электролизером. В колонне происходит десорбция золота, в электролизере — его осаждение. Благодаря непрерывному выводу золота его концентрация в тиомочевинном растворе поддерживается на невысоком уровне. В результате этого резко ускоряется десорбция золота — наиболее медленная операция при регенерации смолы.

В коническую колонну закачивают порцию смолы, подвергнутой кислотной обработке и сорбции тиомочевинны, и снизу начинают подавать тиомочевинный раствор. Скорость подачи раствора такова, что смола в колонне находится во взвешенном состоянии. Во избежание выноса смолы в колонне предусмотрена дренажная сетка. Вытекающий из верхней части колонны раствор проходит

фильтр-пресс, электролизер, теплообменник и вновь поступает в нижнюю часть колонны. Отношение объема циркулирующего раствора к объему ионита составляет $(1,5 \div 2) : 1$, что значительно ниже, чем при обычной десорбции золота.

Режим электроолирования позволяет весьма быстро (за 7—8 ч) перевести золото из ионита в катодный металл. Тем самым уменьшается объем незавершенного производства и сокращается количество потребного оборудования. Одновременно снижается остаточное содержание золота в регенерированном ионите.

Катодный осадок из электролизера разгружают периодически по мере накопления. Для этого процесс останавливают и выпускают из электролизера обеззолоченный раствор. Катодный осадок промывают подачей воды в катодную камеру и подсушивают продувкой сжатым воздухом. Катодные блоки извлекают из электролизера, освобождают их от катодного осадка и заполняют свежей порцией углеродного материала. Важная особенность катодов из углеродного материала состоит в том, что они позволяют осаждать до 30—50 кг металла на 1 кг углеродного материала. Поэтому содержание углерода в разгружаемом осадке составляет всего 2—3 %. Для удаления углерода осадок прокаливают при 500—600 °С. Полученный черновой металл, содержащий в сумме 95—96 % золота и серебра, отправляют на аффинаж.

Осаждение благородных металлов электролизом уменьшает расход реагентов, особенно тиомочевины, обеспечивает получение конечной продукции с высоким содержанием золота и серебра, устраняет загрязнение оборотных тиомочевинных растворов примесями, в результате чего улучшаются показатели регенерации смолы, повышает культуру производства.

Благодаря своим достоинствам электролитический метод получил широкое распространение на отечественных золотоизвлекательных предприятиях, применяющих сорбционную технологию.

Следует подчеркнуть, что по сравнению с обычным широко распространенным процессом цианирования сорбционная технология имеет следующие большие преимущества:

- 1) устранение операций сгущения и фильтрации выщелоченных пульп и связанная с этим большая экономия капитальных и эксплуатационных затрат;
- 2) повышенное извлечение благородных металлов вследствие уменьшения потерь как нерастворенных, так и рассоренных, но не отмытых металлов;
- 3) значительное повышение скорости растворения благородных металлов и соответствующее уменьшение объема аппаратуры;
- 4) возможность получения при регенерации непосредственно черного металла.

Благодаря этим преимуществам сорбционная технология позволяет рентабельно перерабатывать руды с более низким содержанием золота, чем это возможно при использовании обычного цианистого процесса. Это расширяет сырьевую базу золотоизвлекательной промышленности.

4.7. Способы обезвреживания цианистых отходов на золото извлекательных заводах.

В процессе обработки золотосодержащих руд образуются стоки — обеззолоченные растворы, распульпованный кек вакуум-фильтров, хвосты процесса сорбции и т. д. Жидкая фаза стоков содержит такие вредные химические компоненты как цианид- и роданид-ионы, комплексные цианистые анионы железа, цинка, меди, никеля, соединения мышьяка, свинца, ртути и т. д. В сточных водах предприятий, применяющих флотационное обогащение и цианирование, присутствуют, кроме того, органические флотореагенты — ксантогенаты, сосновое масло и т. п.

Перед сбросом в хвостохранилище стоки подлежат обезвреживанию, в противном случае, за счет просачивания через ложе и дамбу хвостохранилища, возможно загрязнение грунтовых и поверхностных вод, а за счет испарения — воздушной среды.

Обезвреживание стоков рекомендуется вести до предельно допустимых концентраций (ПДК) вредных веществ в воде водоемов, установленных действующими «Правилами охраны поверхностных вод от загрязнений сточными водами».

Содержание вредных веществ в стоках золотоизвлекательных предприятий зависит от применяемой технологической схемы, вещественного состава перерабатываемой руды и других факторов. Однако во всех случаях оно во много раз превышает ПДК. Так, концентрация цианидов и роданидов (в пересчете на ионы CN^- и CNS^-) может достигать 200—500, цинка 100—200, мышьяка 20—40, меди 40—50 мг/л. Поэтому, перед сбросом в хвостохранилище стоки обезвреживают.

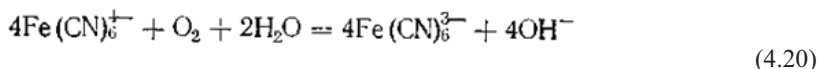
Ниже приведены предельно допустимые концентрации некоторых вредных веществ в воде водоемов, мг/л.

	Водоёмы	
	Хозяйствен- но-питьевые	рыбо-хозяй- ственные
Цианиды	0,1	0,05
Роданиды	0,1	—
Железо	0,5	0,05
Цинк	1,0	0,01
Медь	1,0	0,01
Никель	0,1	0,01
Кобальт	1,0	0,01
Свинец	0,1	0,1
Мышьяк	0,05	0,01
Ртуть	0,005	0,001
Хлор активный	Отсутствует	
Тиомочевина	0,03	—
Ксантогенат бутиловый	0,001	0,03
Сосновое масло	—	0,1

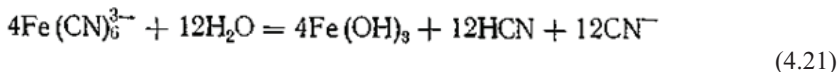
Существуют различные методы обезвреживания сточных вод золотоизвлекательных фабрик.

На некоторых зарубежных предприятиях стоки обезвреживают, переводя цианид в виде синильной кислоты в газовую фазу. Для этого растворы подкисляют серной кислотой или сернистым газом до pH 2,8—3,5 и продувают через них воздух. Пары синильной кислоты улавливают, пропуская поток газа через вертикальные колонны (абсорберы), орошаемые раствором щелочи. Полученный цианистый раствор возвращают в процесс. Достоинством метода является регенерация значительной части цианида. К недостаткам его следует отнести неполноту очистки растворов, обусловленную тем, что при подкислении не разрушаются роданид-ионы и лишь частично разрушаются комплексные цианистые анионы тяжелых металлов. Поэтому рассматриваемый метод требует дополнительной очистки стоков.

На некоторых ЗИФ для обезвреживания сточных вод применяют сульфат закиси железа. Этот способ основан на связывании ионов CN^- в нетоксичный комплексный анион $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ или нерастворимый в воде простой цианид $\text{Fe}(\text{CN})_2$. Большим недостатком этого метода является невозможность полностью разрушить токсичные цианистые комплексы меди. Кроме того, образующийся ферроцианид $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ окисляется кислородом воздуха до феррицианида $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$:

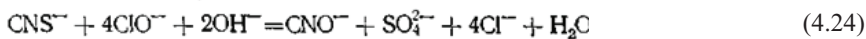
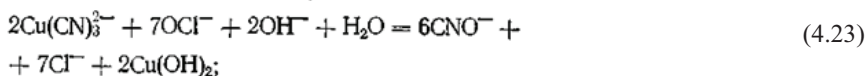


который постепенно разлагается с образованием ядовитой синильной кислоты и ионов CN^- :



В силу недостатков этого метода в настоящее время его применяют ограниченно.

Значительно эффективнее метод обезвреживания сточных вод окислением цианистых соединений с помощью гипохлорита натрия NaOCl , гипохлорита кальция $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ или хлорной извести CaOCl_2 . Простые и комплексные цианиды, а также роданид-ионы окисляются при этом до нетоксичных цианат-ионов CNO^- :



Образующийся цианат подвергают гидролизу:



Одновременно окисляются также некоторые органические флотореагенты.

Этот метод широко применяют в практике золотоизвлекательных предприятий. В качестве обезвреживающего реагента обычно используют наиболее дешевую хлорную известь, являющуюся, как известно, смешанной солью хлорноватистой и соляной кислот. Обезвреживанию можно подвергать как растворы, так и непосредственно пульпы. В последнем случае расход хлорной извести значительно возрастает, так как часть ионов OCl^- бесполезно тратится на окисление присутствующих в руде сульфидов. Для окисления цианистых соединений пользуются и хлором. Действие его аналогично действию гипохлорита и хлорной извести. К обезвреживаемому раствору в этом случае необходимо добавлять известь, так как в кислой среде возможно образование ядовитого (газообразного) хлор-циана ClCN :



На практике удобнее применять хлор не для прямой обработки обезвреживаемых стоков, а получать вначале хлорную известь, которую и использовать для обезвреживания. Для получения хлорной извести обрабатывают газообразным хлором известковое молоко:

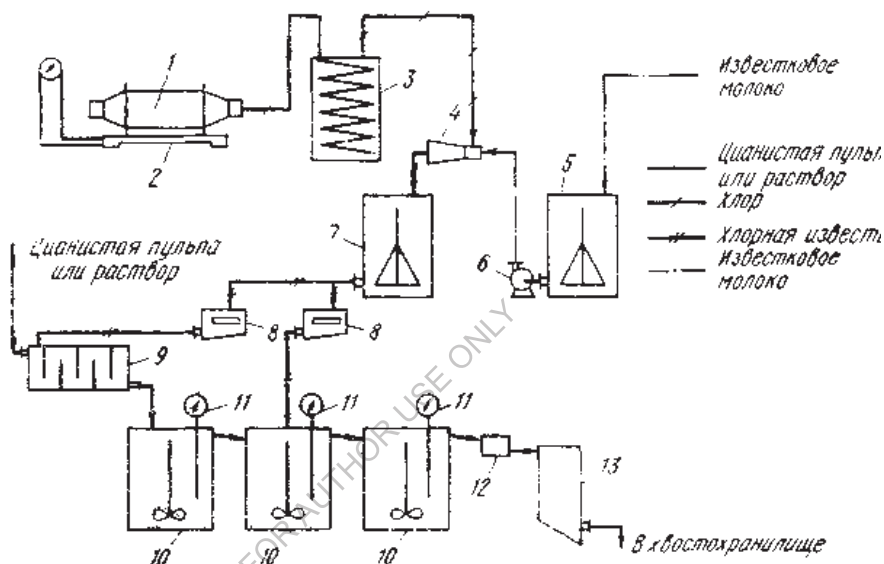
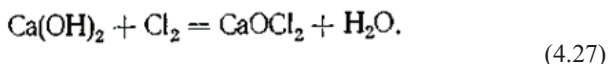


Рис4.8.Аппаратурная схема процесса обезвреживания цианистых стоков с использованием хлора

Аппаратурная схема процесса обезвреживания цианистых стоков с использованием хлора показана на рис..... Жидкий хлор из контейнера 1, помещенного на весы 2, поступает в испаритель 3. Последний представляет собой змеевик, находящийся в емкости, через которую пропускается горячая вода. Из испарителя перешедший в газообразное состояние хлор поступает в эжектор 4, куда из чана 5 с помощью центробежного насоса 6 подается также известковое молоко. В рабочей камере эжектора происходит смешение известкового молока с газообразным хлором и образование хлорной извести. Раствор хлорной извести накапливается в емкости 7, откуда дозаторами 8 подается на обезвреживание.

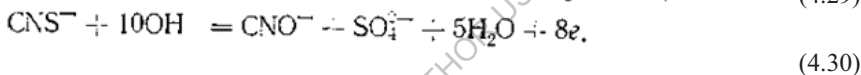
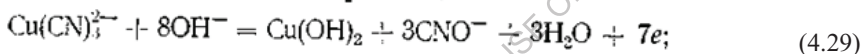
Обезвреживаемая цианистая пульпа поступает в ящичный смеситель 9 и далее в цепочку из двух—трех последовательно соединенных чанов 10.

Основное количество хлорной извести подают в смеситель, остальной реагент дозируют во второй чан из расчета достижения требуемой полноты очистки. Остаточную концентрацию цианида измеряют с помощью цианомеров 11.

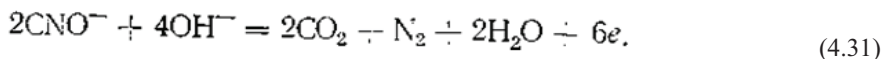
Хорошим обезвреживающим реагентом-окислителем является озон, получаемый действием электрического разряда на газообразный кислород или воздух. Озонирование сточных вод обеспечивает глубокое окисление простых и комплексных цианидов, роданидов, ряда органических флотореагентов. Достоинством озона по сравнению с гипохлоритами является то, что он не загрязняет стоки продуктами своего восстановления. В настоящее время применение озона сдерживается несовершенством конструкций существующих озонаторов и высоким расходом электроэнергии.

При высоком содержании цианистых соединений сточные воды можно обезвреживать методом анодного окисления, заключающимся в пропускании постоянного тока через очищаемый раствор. На аноде цианистые соединения окисляются до цианат-ионов:

(4.28)



Ионы CNO^- частично гидролизуют, а частично окисляются на аноде с образованием углекислоты и азота:



Если в растворе присутствуют ионы Cl^- , то на аноде выделяется газообразный хлор. Последний также окисляет цианистые соединения, интенсифицируя тем самым процесс очистки.

Помимо цианидов в сточных водах ЗИФ часто содержится мышьяк. Если в технологическую схему входит амальгамация, то в стоках может присутствовать также ртуть. Для очистки от мышьяка добавляют железный купорос. Если этой операции предшествовала очистка от цианидов с помощью хлорной извести, то в стоках содержится избыточное количество этого реагента, вследствие чего железо окисляется до трехвалентного и выпадает в осадок в виде гидроксида $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Хлопья гидроксида железа очень хорошо сорбируют мышьяк, поэтому после отстаивания осадка концентрация мышьяка

в растворе обычно снижается до величины, допускающей сброс сточной воды в хвостохранилище. Очистку от ртути проводят с помощью сернистого натрия. С целью коагуляции образовавшегося сульфида ртути и связывания избытка сульфид-иона используют железный купорос.

Для обезвреживания стоков ЗИФ широкое применение могут найти ионообменные смолы. Ионообменный способ позволяет не только практически полностью обезвредить сточные воды, но одновременно извлечь из них цианид и цветные металлы. Однако в настоящее время этот способ еще довольно сложен и дорог.

Очистка сточных вод золотоизвлекательных предприятий является необходимым, но не достаточным условием охраны природных водоемов от загрязнения. Радикальное решение проблемы заключается в сочетании очистки стоков с организацией полного водооборота, при котором сточные воды не сбрасываются в природные водоемы, а возвращаются на предприятие для повторного использования. Одновременно резко снижается расход свежей воды, так как в этом случае ее вводят в процесс лишь для восполнения потерь растворов, обусловленных испарением, фильтрацией через ложе хвостохранилищ, уноса с хвостами и т. п. Сложность решения проблемы водооборота связана с накоплением в оборотных растворах примесей (растворимых хлоридов, солей жесткости и др.), оказывающих сложное и до конца не изученное влияние на технологические показатели цианирования. Вместе с тем, опыт ряда ЗИФ, применяющих водооборот, свидетельствует о том, что в большинстве случаев эти трудности преодолимы.

ГЛАВА 5. ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЗОЛОТА ИЗ УПОРНЫХ РУД

5.1. Способы извлечения золота из упорных руд и концентратов

В последние десятилетия неуклонно уменьшается доля золота, извлекаемого из простых в технологическом отношении золотых руд, успешная переработка которых возможна по изложенным выше стандартным схемам. Одновременно возрастает доля золота, извлекаемого из таких руд, эффективная обработка которых требует значительно более сложных и развитых схем, включающих операции гравитационного обогащения, флотации, обжига, бактериального окисления, плавки, выщелачивания и т. д.

Золотосодержащие руды и концентраты, обработка которых в обычных условиях цианистого процесса (в сочетании с гравитационными и амальгамационными методами извлечения крупного золота) не обеспечивает достаточно высокого извлечения золота или сопровождается повышенными затратами на отдельные технологические операции (измельчение,

цианирование, обезвоживание, осаждение золота из растворов и т. д.), называют упорными.

По предложению В. В. Лодейщикова (1968 г.), принято, считать, что руды удовлетворительно обрабатываются цианистым процессом, если при этом:

- а) извлечение золота в раствор составляет не ниже 90 % при содержании золота в отвальных хвостах цианирования не свыше 0,5—1,0 г/т;
- б) достаточно измельчение руды перед цианированием до крупности 80—90 % класса —0,074 мм;
- в) высокое извлечение золота достигается при перемешивании цианистой пульпы в течение не более 24 ч;
- г) можно осадить золото из растворов стандартным способом — цементацией цинковой пылью (степень осаждения не ниже 95—97 %);
- д) цианистые пульпы относительно легко сгущаются и фильтруются;
- е) расход цианида не превышает 0,5—1,0 кг на 1 т руды.

Таблица 5.1.

Технологические показатели цианирования некоторых золотосодержащих руд

Показатели	Тип руды				
	кварцевая	глинистая	сульфидная	углистая	сурьмянистая
Содержания золота в руде, г/т	6,8	5,2	7,0	10,4	33,0
Степень измельчения, мм	- 0,15	- 0,3	- 0,15	- 0,15	- 0,10
Продолжительность цианирования, ч	8	8	24	8	24
Содержание золота в хвостах цианирования, г/т	0,3	0,4	5,4	5,8	8,2
В том числе, тонковкрапленного в сульфидах, г/т	-	-	5,1	1,0	0,4
Удельная площадь фильтрования, м ² /(т·сут)	0,21	6,25	-	-	-

Этим требованиям обычно удовлетворяют кварцевые руды с небольшим содержанием сульфидных и окисленных соединений железа, золото в которых находится в свободном металлическом состоянии. Все остальные руды в той или иной степени упорны и требуют применения специальных методов переработки.

В табл... в качестве примера приведены технологические показатели цианирования некоторых золотосодержащих руд.

Как видно из этих данных, наиболее благоприятный объект для цианирования — кварцевая золотосодержащая руда. Цианирование этой руды протекает относительно быстро при невысоком содержании золота в отвальных хвостах, цианистая пульпа отличается хорошей фильтруемостью.

При цианировании глинистой руды также достигается высокое извлечение золота в раствор. Однако чрезвычайно плохая фильтруемость цианистой пульпы, обусловленная присутствием в ней глинистых минералов и гидроксидов железа, заставляет отнести эту руду к категории упорных.

Таблица 5.2.

Выделяют следующие основные типы золотосодержащих упорных руд:

Типы руд	Факторы, характеризующие упорность руды при цианировании
С тонковкрапленным золотом	Тонкая диспергация золота в кварце или сульфидах (пирите, арсенопирите и др.), затрудняющая вскрытие золота измельчением.
Медистые	Высокий расход цианида, образование на золоте вторичных плёнок, тормозящих растворение, быстрое утомляемость цианистых растворов.
Сурьмянистые	Образование на золоте плотных плёнок, резко замедляющих растворение.
Глинистые	Плохая фильтруемость цианистой пульпы, заметная сорбция растворённого золота и цианида глинистыми минералами.
Феррозолотые	Присутствие на золотилах плёнок гидратированных оксидов железа, затрудняющих растворение золота.

Сульфидная руда является высокоупорной вследствие тонкой вкрапленности золота в сульфидах. При измельчении этой руды золото вскрывается лишь в незначительной степени, поэтому извлечение золота при цианировании низкое.

При цианировании углистой руды одновременно с растворением золота происходит его сорбция углистым веществом, в результате чего большая часть золота остается в хвостах цианирования.

И, наконец, невысокое извлечение золота при цианировании сурьмянистой руды объясняется присутствием в ней минералов сурьмы. Взаимодействуя со щелочными цианистыми растворами, эти минералы образуют различные растворимые соединения, приводящие к образованию на поверхности золотин плотных пленок, тормозящих процесс растворения.

Как видно из этих данных, упорность золотосодержащих руд может быть вызвана различными причинами, зависящими в свою очередь от того, к какому из перечисленных выше типов относится данная руда. В соответствии с этим схемы переработки упорных руд отличаются большим разнообразием.

Следует учитывать также, что в действительности часто встречаются такие руды, упорность которых обусловлена не одной, а двумя или большим числом причин. В этом случае технологические схемы носят, как правило, комбинированный характер, позволяющий по возможности устранить все причины недоизвлечения золота.

В процессах извлечения золота из упорных руд используют различные способы их подготовки к металлургической переработке: флотационное обогащение, окислительный обжиг, бактериальное окисление, автоклавное выщелачивание.

В настоящее время на большинстве ЗИФ перерабатывают руды, в которых присутствуют сульфидные минералы. Золото в таких рудах частично ассоциировано с сульфидами, а частично находится в свободном состоянии.

На современных ЗИФ эти руды, как правило, обогащают флотацией. Особенность флотации как метода извлечения золота — это возможность извлечь в концентрат золото не только свободное, но и находящееся в тесной ассоциации с сульфидами. Поэтому в большинстве случаев извлечение золота во флотационный концентрат бывает высоким, а хвосты флотации имеют низкое содержание золота и могут быть направлены в отвал.

В отдельных случаях флотационное обогащение не позволяет сконцентрировать все золото в золотосодержащем концентрате. Тем не менее, и в этих случаях применение флотации целесообразно, так как позволяет перевести в концентрат наиболее упорную часть золота, не извлекаемую обычными приемами цианирования, гравитационного обогащения и амальгамации. Полученный флотационный концентрат подвергают специальной переработке, что значительно дешевле, чем перерабатывать таким образом всю массу руды. Золото из хвостов флотации доизвлекают цианированием.

Схемы и режимы флотационного обогащения зависят от вещественного состава руд и отличаются большим разнообразием. Однако в схемах флотации золотосодержащих руд есть и общие черты. Так, при обработке почти всех типов руд используют стадийную флотацию (чаще всего две стадии). Применение стадийной флотации позволяет уменьшить переизмельчение золотосодержащих сульфидов и тем самым повысить извлечение золота в концентрат.

Другая общая черта флотационных схем обогащения золотосодержащих руд — небольшое число перемесочных операций или даже их полное отсутствие. Эта особенность связана с присутствием в рудах труднофлотируемых частиц золота, которые могут быть легко потеряны при перемесках концентрата. Поэтому на многих фабриках предпочитают получать менее богатые концентраты, но с более высоким извлечением в них золота.

Тонкая вкрапленность золота — наиболее распространенная причина упорности золотых руд. Руды этого типа делят на две основные категории: 1) золото ассоциировано с кварцем; 2) золото ассоциировано с сульфидами.

В рудах первой категории крупность золота обычно такова, что тонкое или сверхтонкое измельчение обеспечивает достаточную степень вскрытия золотин. Для их переработки используют схемы с трехстадийным измельчением, дающие весьма тонкий помол (90—95% класса —0,04мм). Цианирование такого тонкоизмельченного материала позволяет, как правило, получать отвальные хвосты с невысоким содержанием золота.

Однако вследствие высокой стоимости тонкого измельчения обработка этих руд обходится значительно дороже, чем обычных. Кроме того, из-за повышенного содержания в цианистой пульпе вторичных илов, образующихся при тонком измельчении, заметно снижается производительность операций сгущения и фильтрования, что дополнительно увеличивает стоимость извлечения золота из таких руд.

При переработке руд с тонковкрапленным золотом удельные затраты на измельчение и обезвоживание могут достигнуть 60% общей стоимости обработки руды, тогда как при переработке обычных руд они не превосходят 30—40%. Эффективным приемом переработки таких руд является использование их в качестве кварцевого флюса на свинцовых или медеплавильных заводах. При плавке золото переходит в черновой свинец или штейн, из которых затем извлекается известными методами.

Для руд второй категории обычно характерна значительно более тонкая вкрапленность золота, главным образом, в пирите и арсенипирите. Такие руды, как правило, подвергают флотационному обогащению, извлекая в концентрат золотосодержащие сульфиды и мелкое свободное золото¹.

Полученный флотационный концентрат перерабатывают различными методами.

Если крупность золотин не чрезмерно мала и позволяет вскрыть золото тонким измельчением, флотационный концентрат доизмельчают и цианируют.

Часто, однако, вкрапленность золота в сульфидах настолько мелка, что даже сверхтонкое измельчение материала не позволяет достичь необходимой степени вскрытия. В этом случае тонкодисперсное золото вскрывают с помощью окислительного обжига.

Окислительный обжиг с последующим цианированием огарка — один из распространенных методов переработки сульфидных золотосодержащих концентратов. При окислительном обжиге золотосодержащие сульфиды окисляются и превращаются в пористую, хорошо проницаемую для цианистых растворов массу оксидов. Последующее выщелачивание огарка позволяет перевести вскрытое золото в цианистый раствор. Обжиг флотационных пиритно-арсенопиритных концентратов применяют на многих золотоизвлекательных предприятиях Канады, Австралии, ЮАР, Ганы, США, исходные концентраты содержат 18-25 % S, 5-10 % As, 50-250 г/т Au.

Плавка совместно с медными концентратами на медеплавильных заводах — другой распространенный способ переработки концентратов, содержащих тонкодисперсное золото. В процессе плавки золото коллектируется штейном. В результате последующих прометаллургических операций (конвертирование, огневое рафинирование) и электролитического рафинирования анодной меди золото оказывается сконцентрированным в анодных шлаках, откуда его извлекают специальными методами (см. гл. XVII). Для переработки концентратов, содержащих более 2 % As такой метод неприемлем, так как мышьяк нарушает технологию производства чистой катодной меди. Поэтому мышьяковистые концентраты перед отправкой на медеплавильный завод подвергают окислительному обжигу для удаления мышьяка.

Переработку концентратов можно осуществлять также на свинцовых заводах совместно со свинцовыми концентратами. В этом случае золотосодержащие концентраты вводят в шихту агломерирующего обжига, и при последующей шахтной плавке свинцового агломерата благородные металлы коллектируются черновым свинцом. При рафинировании свинца золото и серебро переходят в серебристую пену, переработкой которой получают серебряно-золотой сплав (доре-металл). Последний отправляют на аффинаж.

Переработка золотосодержащих концентратов на медеплавильных и свинцовых заводах позволяет извлекать золото даже из таких упорных

концентратов, применительно к которым окислительный обжиг с последующим цианированием огарка дает низкие технологические показатели. Недостатками этого способа являются повышенные расходы на перевозку и довольно значительные потери золота (до 7—10%), связанные с транспортированием концентрата и многооперационностью медного и свинцового производства.

Автоклавное выщелачивание сульфидных золотосодержащих концентратов является гидрометаллургическим методом вскрытия тонко - дисперсного золота. автоклавное окисление золотосодержащих сульфидов успешно протекает как в кислой, так и щелочной средах. Приемлемая скорость окисления достигается при 120—180 °С и давлении кислорода 0,2—1,0 МПа. Продолжительность процесса при этих условиях не превышает 2—4 ч. Вскрытое золото полностью остается в нерастворимом остатке.

Последующее цианирование автоклавного остатка дает весьма высокое извлечение золота.

По сравнению с окислительным обжигом автоклавное выщелачивание обеспечивает более глубокое вскрытие золота. Это объясняется тем, что при автоклавном выщелачивании вскрываемое золото остается свободным, тогда как при окислительном обжиге оно частично покрывается пленками легкоплавких соединений. Поэтому извлечение золота при цианировании автоклавных остатков выше (до 96—98 %), чем при цианировании огарков. Помимо этого, применение автоклавного метода вскрытия исключает механические потери золота с триоксидом мышьяка, устраняет необходимость сооружения сложных пылеулавливающих систем, значительно улучшает условия труда обслуживающего персонала. В настоящее время метод автоклавного выщелачивания еще не применяют в практике золотоизвлекательной промышленности, главным образом из-за относительно высокой стоимости автоклавов и значительных затрат на получение сжатого кислорода.

Бактериальное выщелачивание сульфидных золотосодержащих концентратов также является гидрометаллургическим методом вскрытия топкодисперсного золота. Подобно автоклавному выщелачиванию, оно заключается в окислении золотосодержащих сульфидов с помощью кислорода. Однако приемлемая скорость окисления достигается в этом случае не за счет применения повышенных температур и давлений кислорода, а введением в пульпу микроорганизмов (бактерий), содержащих ферменты, являющиеся биокатализаторами окислительных процессов. Выделяющуюся при окислении энергию бактерии используют для своей жизнедеятельности.

Бактериальное выщелачивание ведут в условиях, благоприятных для жизнедеятельности бактерий (аэрация пульпы воздухом, температура 28—35

°С, рН 1,7—2,4). Продолжительность процесса составляет 90—120 ч. Твердый остаток, содержащий вскрытое золото, отделяют от жидкой фазы, промывают и подвергают цианированию. Бактериальное выщелачивание идет при обычных температурах и давлениях, что выгодно отличает его от автоклавной технологии.

5.2. Флотационное обогащение упорных руд золотосодержанием

Теория и методы флотационного обогащения.

На большинстве обогатительных фабрик мира, перерабатывающих руды цветных металлов, в качестве основного процесса обогащения используется флотационный процесс, который осуществляется в аппаратах специальной конструкции, называемых флотационными машинами или флотомашинами.

Сущность процесса флотации минералов цветных металлов заключается в том, что тонко измельченные твердые минеральные частицы при контакте с водой, воздухом и различными реагентами "прилипают к воздушным пузырькам и выносятся на поверхность пульпы, образуя минерализованный пенный слой обогащенного продукта, называемого концентратом. Частицы пустой породы хорошо смачиваются водой, не прилипают к воздушным пузырькам, остаются в пульпе и на конечном итоге, выводятся из процесса в виде хвостов.

Процесс пенной флотации полезных минералов включает операции подготовки и, собственно, операции флотации и состоит из следующих этапов

1) Измельчение руды до определённой крупности. Размер зерен минералов обычно не превышает 1мм. Преобладающая часть зерен имеет крупность меньше 0,2 мм. В зависимости от свойств руды (вида минералов, характера вкрапленности минералов и др.) в промышленном флотационном процессе устанавливается необходимая оптимальная (т.е. наилучшая) степень измельчения. Например, по технологическому режиму, эта степень измельчения руды составляет 80-85% класса минус 0,074 мм. Это означает, что в подготовленной к флотации пульпе содержится не менее 60-55% минеральных частиц (зерен) крупностью меньше 0,074 мм. В этом случае говорят, что руда измельчена до флотационной крупности, при которой достигается максимальное извлечение полезных минералов.

2) Формирование флотационной пульпы заданной плотности. Оптимальной плотностью пульпы при флотации золотосодержащей руды является плотность в диапазоне 50-70% твердого. Регулируется плотность пульпы в процессе ее подготовки в классификаторах и гидроциклонах и

посредством добавления воды и соответствующие точки процесса. При увеличении содержания твердого в пульпе при неизменной производительности объем пульпы уменьшается, а время пребывания пульпы во флотомашине увеличивается. При уменьшении содержания твердого в пульпе, наоборот, общий объем пульпы, поступающей на флотацию увеличивается, а время пребывания пульпы во флотомашине уменьшается, что ведет к снижению технологических показателей. Поскольку большинство флотореагентов дозируется из расчета г/т (грамм на тонну твердого), то плотность пульпы определяет концентрацию реагентов в пульпе, а следовательно, влияет на показатели флотации: скорость флотации и качество концентрата. Поэтому поддержание заданной плотности пульпы - одно из основных условий успешной флотации минералов. Флотатору всегда необходимо помнить, что избыточная подача воды в желоба и другие точки процесса, обязательно ведет к нарушению плотностного режима и снижению технологических показателей.

3) Дозирование флотореагентов в процессе флотации. Назначение реагентов - изменение условий флотации минералов с целью повышения извлечения их в пенные продукты и получения концентрата требуемого качества.

4) Аэрация пульпы, т.е. насыщение ее мелкими воздушными пузырьками. На пузырьках происходит закрепление флотируемых минералов. Аэрация пульпы создается:

- перемешиванием пульпы в камере флотомашин с помощью специального механического блока-аэратора;
- подачей воздуха в блок - аэратор от воздухоудвки; подача воздуха (продувание) во флотуруемую пульпу с помощью специальных устройств - диспергаторов с помощью которых, в пульпе образуются тонкодиспергированные пузырьки воздуха; при этом частицы рудных минералов более или менее прочно прилипают к пузырькам воздуха;
- отделение минерализованной пены от пульпы, содержащей минералы пустой породы. Достигается это отделение поддержанием необходимого уровня пульпы и пены в камерах флотомашин. Уровень пульпы и пены изменяется ручным и или автоматическими регуляторами.

1. Классификация реагентов применяемых при флотационном обогащении.

При флотации золота и золотосодержащих сульфидов применяют различные реагенты. Назначением флотационным реагентов является направленной изменение поверхностной энергии на границе раздела фаз с целью изменения показателя флотируемости разделяемых минералов, числа

и размера пузырьков воздуха, прочности пены. Прогресс в области флотационного обогащения в значительной мере определяется совершенствования реагентного режима, улучшением способов использования флотационных реагентов, разработкой и внедрением новых эффективных реагентов и их сочетаний.

Флотационные реагенты могут быть органическими или неорганическими соединениями, а также их растворами или смесями. Современная классификация предусматривает разделение флотационных реагентов в зависимости от их роли при флотации на следующие группы:

- собиратели: ксантогенат (бутиловый, амиловый, этиловый). На поверхности золота собиратель закрепляется только после предварительного непродолжительного контакта с водой или воздухом. Плотность слоя собирателя резко возрастает с повышением концентрации кислорода в воде. При повышении концентрации кислорода не только уплотняется слой, но до известной степени увеличивается его прочность. При дальнейшем воздействии кислорода ксантогенат закрепляется на поверхности золота уже менее прочно и гидрофобизация поверхности золота снижается;

- пенообразователи, представляющие собой различные органические соединения, которые за счёт их адсорбции на поверхности раздела жидкость – газ облегчают диспергирование воздуха на мелкие пузырьки, препятствуют их слиянию и повышают прочность пены. В качестве пенообразователя при флотации используется сосновое масло, реагенты Т-66. Особое внимание уделяют пенообразованию при флотации малосульфидных руд. Если в руде мало сульфидов, то пена становится неустойчивой и флотация золота, особенно крупного, ухудшается.

- депрессоры, или подавители, к которым относят реагенты, понижающие флотирруемость тех минералов, извлечение которых в пенный продукт нежелательно в данной операции. Во флотационной пульпе нередко присутствуют такие реагенты как цианид, сернистый натрий, щелочи, сернокислый натрий, медный купорос. В большей или меньшей степени они подавляют флотацию золота. Наиболее сильный подавитель – сернистый натрий. При концентрации его в растворе 0.1 г/л адсорбция ксантогената на поверхности золота полностью прекращается. Кроме того, сернистый натрий вступает в химическое взаимодействие с поверхностью золота, образуя сульфид Au_2S . В результате поверхность золотин гидрофилизируется и они теряют способность флотировать. Подавляющее действие цианида связано с его способностью растворять ксантогенат золота и сорбироваться на свободных или ранее занятых собирателям

участках поверхности золота, подавляющее действие цианида возрастает в щелочной среде. Количество адсорбированного на золоте ксантогената, а следовательно и флотуемость золота снижаются с повышением pH раствора. Однако степень снижения зависит от вида применяемой щелочи. Наиболее подавляюще действует известь; сода и особенно едкий натрий снижают флотуемость золота в меньшей степени. Подавление пустой породы достигается с помощью жидкого стекла и других реагентов;

- активаторы, к которым относят реагенты, способствующие закреплению собирателя на поверхности, флотации собирателя. В качестве активатора часто используют медный купорос. Последний улучшает флотуемость окисленных с поверхности золотосодержащих сульфидов;

- регуляторы среды, к которым относят реагенты, влияющие на процессы взаимодействия собирателей, депрессоров и активаторов с минералами. Основное назначение их состоит в регулировании ионного состава пульпы, процессов диспергирования и коагуляции тонких шламов. В кислой среде флотуемость свободного золота ниже, чем в нейтральной, что также связано с уменьшением адсорбции ксантогената с понижением величины pH раствора. Обычно флотацию золота и золотосодержащих сульфидов ведут при pH 7.5-8.5, используя в качестве регулятора среды соду.

Ко всем флотационным реагентам подвергаются следующие требования: селективность действия, стандартность качества, дешевизма и недефицитность, удобство в применении.

Схемы и режимы флотационного обогащения зависят от вещественного состава руд и отличаются большим разнообразием. Однако в схемах флотации золотосодержащих руд есть общие черты. Так, при обработке почти всех типов руд используют стадийную флотацию (чаще всего две стадии). Применение стадийной флотации позволяет уменьшить переизмельчение золотосодержащих сульфидов и тем самым повысить извлечение золота в концентрат.

Флотационное обогащение также применяется для попутного извлечения сопутствующих золоту ценных компонентов. Флотацию используют и для выделения из руды компонентов, мешающих цианированию (углистых веществ, минералов меди, сурьмы).

2. Флотационные машины. На ГМЗ-3 используются пневмомеханические флотационные машины фирмы METSO MINERALS

Руководство по работе и обслуживанию флотационные машины RCS 20, RCS 70.

Терминология и описания флотационной машины.

- 1- Опора рамы Опорная конструкция для механизма и двигателя
- 2- Сферический клапан Крап конической формы, который будет управлять потоком через отверстие при изменении его положения относительно гнезда сферического клапана
- 3- Крепежная труба Стационарная опора для узла диффузора
- 4- Диффузор
- 5- Рабочее колесо Вращающееся устройство с лопастями, которое качает пульпу и одновременно примешивает к ней воздух
- 6- Порог пены Ребро, через которое пена перетекает в желоба пены
- 7- Желоб пены Через него собирается пена, которая подается на дальнейшие этапы процесса. В машинах RCS он соединен с флотационной камерой

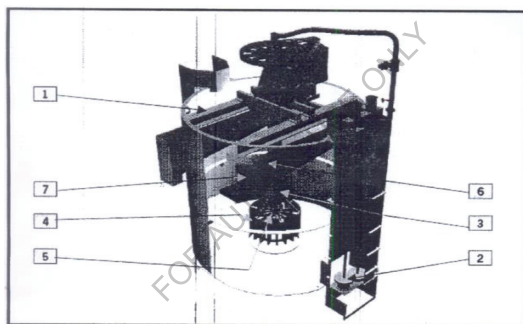


Рис 5.1 флотационные машины RCS

Контрольные вопросы

1. Преимущества флотационного процесса?
2. Перечислите флотореагенты и их значение?
3. Недостатки флотационного обогащения?

5.3. Подготовка сульфидных руд к процессу выщелачивания

В течении последних двух-трёх десятилетий неуклонно уменьшается доля золота, извлекаемого из простых в технологическом отношении золотых руд, успешная переработка которых возможна по традиционным методам. Одновременно возрастает доля золота, извлекаемого из таких руд, эффективная обработка которых требует значительно более сложных и

развитых схем, включающих операции гравитационного обогащения, флотации, обжига, плавки, выщелачивания и т.д. Золотосодержащие руды и концентраты, обработка которых в обычных условиях цианистого процесса не обеспечивает достаточно высокого извлечения золота или сопровождается повышенными затратами на отдельные технологические операции, называются упорными. Руды удовлетворительно обрабатываются цианистым процессом, если при этом:

а) извлечение золота в раствор составляет не ниже 90% при содержании золота в отвальных хвостах цианирования не свыше 0,5-1,0 г/т;

б) достаточно измельчение руды перед цианированием до крупности 80-90% класса – 0,074 мм;

в) высокое извлечение золота достигается при перемешивании цианистой пульпы в течении не более 24 ч;

г) можно осадить золото из растворов стандартным способом – цементацией цинковой пылью (степень осаждения не ниже 95-97%);

д) цианистые пульпы относительно легко сгущаются и фильтруются;

е) расход цианида не превышает 0,5-1,0 кг на 1 т руды.

Этим требованиям обычно удовлетворяют кварцевые руды с небольшим содержанием сульфидных и окисленных соединений железа, золото в которых находится в свободном виде. Все остальные руды в той или иной степени упорны и требуют применения специальных методов переработки.

Сульфидная руда является высокоупорной вследствие тонкой вкрапленности золота в сульфидах. При измельчении этой руды золото вскрывается лишь в незначительной степени, поэтому извлечение золота при цианировании низкое.

Упорность золотосодержащих руд может быть вызвана различными причинами, зависящими в свою очередь от того, к какому из перечисленных выше типов относится данная руда. В соответствии с этим схемы переработки упорных руд отличаются большим разнообразием. Часто встречаются такие руды, упорность которых обусловлена не одной, а двумя или большим числом причин. В этом случае технологические схемы носят, как правило, комбинированный характер, позволяющий по возможности устранить все причины недоизвлечения золота. В процессах извлечения золота из упорных руд большую роль играет флотационное обогащение.

Тонкая вкрапленность золота – наиболее распространённая причина упорности золотых руд. Руды этого типа делят на две основные категории: 1) золото ассоциировано с кварцем; 2) золото ассоциировано с сульфидами.

В рудах первой категории крупность золота обычно такова, что тонкое или сверхтонкое измельчение обеспечивает достаточную степень вскрытия золота.

Для руд второй категории обычно характерна значительно более тонкая вкрапленность золота, в пирите и арсенопирите. Такие руды, обогащают флотационным методом, извлекая в концентрат золотосодержащие сульфиды и мелкое свободное золото. Полученный флотоконцентрат перерабатывают различными методами.

Часто вкрапленность золота в сульфидах настолько мелка, что даже сверхтонкое измельчение материала не позволяет достичь необходимой степени вскрытия. В этом случае тонкодисперсное золото вскрывают с помощью окислительного обжига.

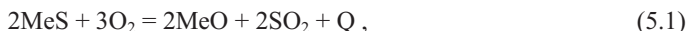
Окислительный обжиг с последующим цианированием огарка – один из распространённых методов переработки сульфидных золотосодержащих концентратов.

Целью окислительного обжига в пирометаллургии меди является частичное удаление серы и перевод части сульфидов железа в форму шлакуемых при последующей плавке оксидов. Это вызвано стремлением получить при плавке, проводимой в условиях незначительного окисления, штейны с содержанием не менее 25-30% Cu. Если при окислительном обжиге окислить все содержащиеся в шихте сульфиды, то обожжённый материал полностью будет состоять из оксидов. Штейна при плавке такого материала не получится. Полностью обожжённый концентрат или руду можно перерабатывать либо восстановительной плавкой на черновую медь, либо гидрометаллургическим способом.

Перед плавкой концентрата в отражательных или электрических печах обжиг проводится без расплавления шихты. Плавка в шахтных печах мелких руд или флотационных концентратов требует их одновременного окискования. В этих случаях частичный окислительный обжиг сопровождается спеканием шихты с получением обожжённого крупнокускового продукта – агломерата. Наряду с частичным окислением серы и железа в процессе окислительного обжига решаются задачи получения сернистых газов, пригодных для производства серной кислоты, перемешивания компонентов шихты и её термической подготовки. Медная шихта, поступающая в обжиговые печи, должна удовлетворять требованиям, предъявляемым к последующему процессу плавки на штейн заданного состава.

Окислительный обжиг медных концентратов проводят при 750-900⁰ С. При этих температурах окисление сульфидов проходит преимущественно с

образованием оксидов. В общем виде горение сульфидов описывается уравнением:



где, Q – тепловой эффект тепловой реакции.

При температурах не более $600\text{--}650^\circ\text{C}$ стабильными являются сульфаты:



Образование сульфатов перед плавкой на штейн нежелательно, так как это ведёт к снижению десульфуризации.

Верхний температурный предел ограничен тем, что при более высоких температурах может начаться плавление отдельных сульфидов и их наиболее легкоплавких эвтектик, что может привести к спеканию мелких частиц шихты. При обжиге порошка спекание недопустимо.

Процесс обжига состоит из следующих основных элементарных стадий: нагрева и сушки шихты, термической диссоциации высших сульфидов, воспламенения и горение сульфидов.

Нагрев шихтовых материалов сопровождается удалением влаги и происходит за счёт теплоты реакций окисления. После нагрева шихты до температуры $\sim 350\text{--}400^\circ\text{C}$ начинаются почти одновременно процессы диссоциации сульфидных минералов и их воспламенение.

При термическом разложении пирита половина атомов серы удаляется в газы, т.е. степень десульфуризации от разложения этого сульфида составляет 50%. В процессе окислительного обжига возможно также частичное разложение карбонатов, например: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$.

Окисление сульфидов начинается с их воспламенения. Под температурой воспламенения подразумевают температуру, при которой количество выделяющийся теплоты становится достаточным для начала интенсивного горения всей массы обжигаемого сульфидного материала. температура воспламенения отдельных сульфидов различна и зависит от их индивидуальных физико-химических свойств и тонины помола. При окислительном обжиге медных концентратов преимущественно окисляются сульфиды железа. Причиной этого является большее сродство к кислороду и меньшее сродство к сере, чем у меди.

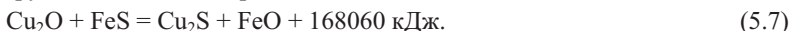
Основными реакциями окислительного обжига медных концентратов являются:



При обжиге возможно также окисление сульфидов меди по реакции



Однако вследствие большого сродства меди к сере она вновь сульфидируется по обменной реакции



Cu_2O фактически в огарке не будет.

Все реакции окисления сульфидов и элементарной серы экзотермичны. Выделяющиеся в условиях обжига медных концентратов теплоты, как правило, более чем достаточно для самопроизвольного протекания обжига, который является типичным автогенным процессом.

При взаимодействии кислорода с каким-либо сульфидом на поверхности его зерна образуется оксидная плёнка. Скорость роста плёнки оксидов будет зависеть от количества подводимого к реакционной поверхности кислорода и скорости его диффузионного проникновения внутрь окисляемой частицы. Для ускорения процесса окисления нужен интенсивный массообмен в газовой фазе, обеспечивающий удаление от поверхности твёрдых частиц продукта реакции – сернистого ангидрида, а следовательно, облегчённый подвод к частице окислителя. Более крупные частицы будут окисляться медленнее. При недостаточной продолжительности обжига внутри окисляемой частицы может сохраняться сульфидное ядро.

Продуктами окислительного обжига медных концентратов являются огарок, газы и пыль.

Минералогический состав огарка будет резко отличаться от состава исходного концентрата. Получающийся огарок характеризуется наличием в нём наряду с сульфидами оксидов и практически полным отсутствием высших сульфидов.

Контрольные вопросы

1. Какие руды называются упорными?
2. Чем отличаются сульфидные руды от окисленных?
3. В каких аппаратах проводят обжиг?

5.4. Извлечение золота и серебра из медных электролитических шламов.

Сульфидные медные руды, как правило, содержат некоторое количество золота и серебра. В процессе переработки этих руд основная масса благородных металлов концентрируется в анодных шламах, получаемых при электролитическом рафинировании меди.

Кроме золота и серебра, шламы содержат также значительные количества селена и теллура. Поэтому технологические схемы переработки

анодных шламов предусматривают извлечение из них как благородных металлов, так и селена и теллура.

Выход анодных шламов зависит от чистоты анодной меди и составляет в среднем 0,4—1 % массы анодов. Химический состав шламов колеблется в широких пределах, %: 10—80 Cu, 1—45 Ag, 0,2—1,5 Au, 2—15 Se, 0,1—8 Te, 0,5—10 As, 0,2—15 Sb, 0,2—1 Bi, 1—25 Pb; 0,2—10 Ni, 0,2—2 Fe, 2—10 S, 0,5—15 SiO₂, 0,5—1,5 Al₂O₃.

Вещественный состав анодных шламов весьма сложен и зависит от состава анодной меди и условий ведения электролиза.

Медь—присутствует в виде порошкообразного металла, образовавшегося при электролизе в результате превращения одновалентных ионов меди в двухвалентные: $2\text{Cu}^+ = \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}$. Помимо этого, медь присутствует в шламе в виде частиц тонкого скрапа, сульфида Cu₂S и селенида Cu₂Se.

Благородные металлы присутствуют в виде селенидов и теллуридов [Ag₂Se, CuAgSe, Ag₂Te, (Au, Ag) Te₂], а также в металлическом состоянии. Часть серебра находится в шламе в виде AgCl.

Свинец представлен преимущественно сульфатом, а также арсенатами и антимонатами. Сульфат свинца образуется в процессе электролиза; арсенаты и антимонаты являются, по-видимому, компонентами шлаковых включений, входящих в анодный металл.

Мышьяк и сурьмы представлены соединениями типа As₂O₃·Sb₂O₅ и As₂O₅·Sb₂O₃. Эти соединения образуют так называемый «плавающий шлам», сильно осложняющий электролиз меди.

Все компоненты шлама можно разделить на две основные группы: первичные, имеющие тот же состав, что и в аноде, и вторичные, образовавшиеся непосредственно в процессе электролиза. К первой группе относятся, например, частицы анодного скрапа, сульфид меди Cu₂S, шлаковые включения и т. д.; ко второй—порошкообразная медь, благородные металлы, селениды и теллуриды меди, серебра и золота, мышьяковосурьмянистые соединения, сульфат свинца и т. д. Такое деление в значительной мере условно, так как механизм образования шламов до сих пор окончательно не установлен.

Переработки медеэлектролитных шламов отличаются большим разнообразием. Однако все они включают следующие основные переделы:

- 1) обезжелезивание шлама;
- 2) окисление халькогенидов термической обработкой;
- 3) получение товарных селена и теллура;
- 4) плавка обожженного шлама на золотой сплав.

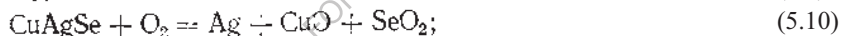
Обезмеживание шлама проводят с целью возможно более глубокого удаления меди, так как она вызывает серьезные осложнения при последующей плавке шлама на серебрянозолотой сплав. Крупную фракцию шлама (скрап), по составу близкую к анодной меди, отделяют классификацией и возвращают в плавку на аноды. Дальнейшее обезмеживание проводят обычно выщелачиванием меди разбавленной 10—15 %-ной H_2SO_4 . Растворение ведут при нагревании до 80—90 °С и интенсивной аэрации пульпы. При этом металлическая медь растворяется по реакции:



В результате обезмеживания содержание меди в шламе снижается до 1—3 %.

Основным переделом в любой технологической схеме переработки шламов является операция окисления халькогенидов, осуществляемая одним из трех методов: а) окислительным обжигом; б) сульфатизирующим обжигом; в) спеканием с содой.

В соответствии с первым методом обезмеженный шлак подвергают окислительному обжигу при 700—780 °С. В процессе обжига селениды окисляются кислородом воздуха.



Образующийся диоксид селена обладает высокой упругостью паров (100 кПа при 315 °С) и переходит в газовую фазу. Степень отгонки селена достигает 95—97 %.

В отличие от селенидов теллуриды окисляются, в основном, с образованием термически стойких нелетучих теллуридов:

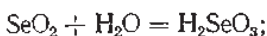


Поэтому основная масса теллура остается в огарке. Одновременно окисляются также сульфиды:



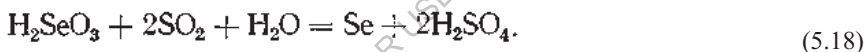
Окислительный обжиг обычно проводят в печах шахтного типа.

Обжиговые газы, содержащие SeO_2 , поступают в систему мокрой газоочистки, где происходит улавливание селена водой или щелочным раствором:



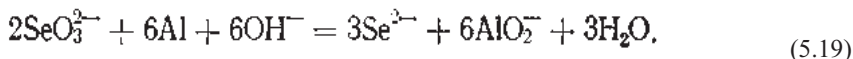
Поглотительными аппаратами служат скрубберы, барботеры, аппараты пенного типа и т. д. Доулавливание мельчайших частиц SeO_2 осуществляется в мокрых электрофильтрах.

При улавливании селена водой полученный раствор подкисляют соляной кислотой и с помощью сернистого газа осаждают элементарный селен в виде аморфного красного порошка:



Для перевода селена в серую кристаллическую модификацию пульпу нагревают до 70—75 °С. Полученный технический селен содержит до 1—1,5 % примесей.

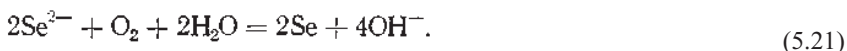
Восстановление $\text{Se}^{(IV)}$ до элементарного с помощью сернистого газа успешно идет лишь в кислой среде. Поэтому при улавливании селена щелочными растворами используют иной, так называемый селенидный метод осаждения селена. По этому методу вначале восстанавливают селенит-ионы до селенида. Восстановителем служит алюминиевый порошок:



В результате снижения щелочности раствора происходит частичный гидролиз алюминат-ионов:



Осадок гидроксида алюминия отфильтровывают и возвращают на обжиг, а селенидный раствор аэрируют для окисления ионов Se^{2-} до элементарного селена:



При этом селен осаждается сразу в серой кристаллической модификации.

В процессе осаждения регенерируется щелочь, поэтому растворы могут быть направлены в оборот в систему мокрой газоочистки. При длительной циркуляции растворов в них накапливаются балластные примеси, главным образом, сульфаты и арсениты. Для вывода этих примесей часть растворов направляют на упаривание и кристаллизацию накапливающихся солей. Чтобы замедлить накопление примесей, в шихту обжига иногда вводят известь, которая связывает серу и мышьяк в виде термически стойких сульфата и арсената и тем самым препятствует их переходу в газовую фазу. Одновременно известь способствует металлизации серебра, что уменьшает потери этого металла при последующей плавке.

Достоинствами селенидного метода является получение селена сразу в серой модификации, более высокое качество селена (содержание примесей 0,5—1 %), использование сравнительно мало агрессивных щелочных растворов.

Обжигово-селенидная технология (рис. 5.2.) благодаря своим преимуществам (высокая степень отгонки селена, селективность его извлечения, малое число переделов, высокое качество получаемого селена) получила широкое распространение на отечественных заводах.

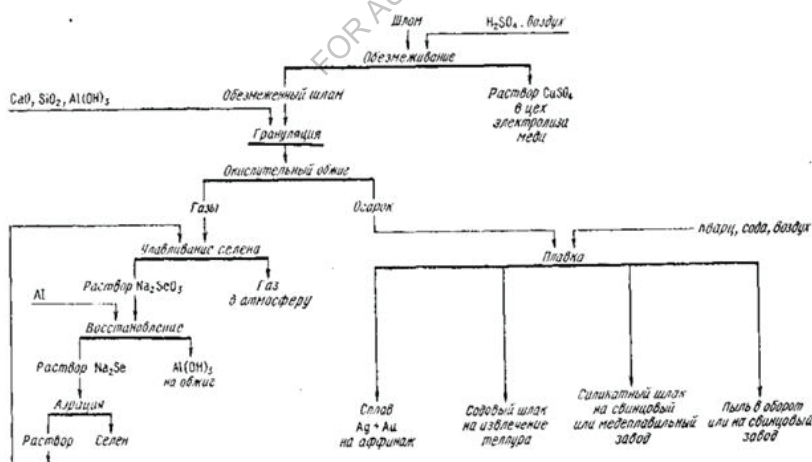
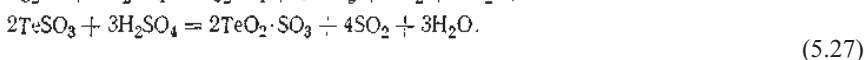
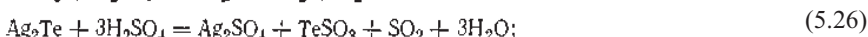
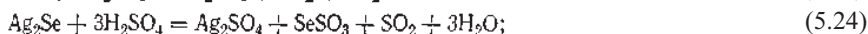


Схема переработки шламов с применением сульфатирующего обжига показана на рис. 5.2.

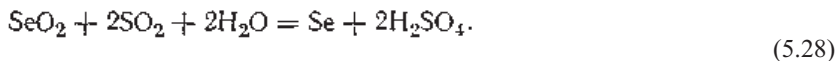
Сульфатизирующий обжиг ведут в две стадии. Вначале необезжженный шлам смешивают с концентрированной серной кислотой и нагревают до 150—300 °С в трубчатых вращающихся печах или стальных футерованных кислотоупорным кирпичом котлах, снабженных лопастными мешалками и обогреваемых топочными газами. Будучи сильным окислителем, концентрированная серная кислота окисляет медь, серебро, селениды и теллуриды по реакциям.



Сульфатизацию ведут при температуре ниже температуры сублимации диоксида селена (315 °С); поэтому он остается в просульфатизированном продукте.

Для отгонки диоксида селена полученный сульфатый продукт обжигают при 500—600 °С. Обжиг ведут в чугунных противнях, движущихся через конвейерную обжиговую печь, или в трубчатых вращающихся печах. Диоксид селена возгоняется, а теллур практически полностью остается в шламе.

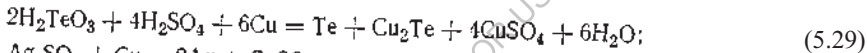
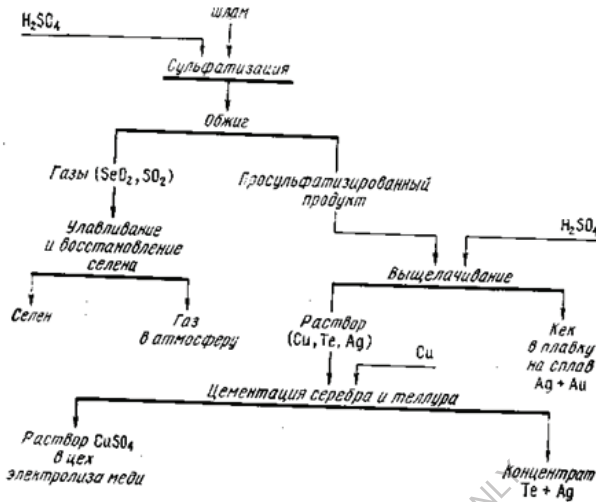
Обжиговые газы поступают в систему мокрой газоочистки, где происходит улавливание SeO_2 циркулирующими водными растворами с одновременным восстановлением селена до элементарного под действием присутствующего в обжиговых газах SO_2 :



Температуру орошающего раствора поддерживают достаточно высокой, чтобы выделяющийся в первый момент красный аморфный селен быстро переходил в серый кристаллический.

Огарок подвергают выщелачиванию 10—15 %-ным раствором H_2SO_4 . При этом в раствор переходит медь, до 70 % Те и значительное количество серебра. Теллур и серебро цементируют металлической медью с помощью теллур-серебряного концентрата

Рис 5.3.



Выщелоченный огарок плавят на серебрянозолотой сплав.

Сульфатирующий обжиг шламов получил широкое распространение за рубежом. Его основные достоинства — высокая степень отгонки селена (до 98 %) при малом объеме обжиговых газов, возможность совмещения процессов улавливания селена с восстановлением до элементарного, получаемого сразу в товарной форме. Вместе с тем применение этого метода связано с трудностями аппаратного оформления процесса, особенно для крупномасштабного производства.

При переработке шлама по методу спекания (рис. 123) обезмеженный шлам смешивают с кальцинированной содой и обжигают при 500 - 700 °С в подовой или шахтной печи. В последнем случае шихту предварительно гранулируют. Окисление селенидов и теллуридов протекает с образованием производных как четырех-, так и шестивалентных селена и теллура:

$$(5.31)$$

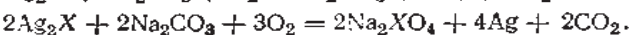
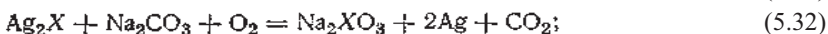
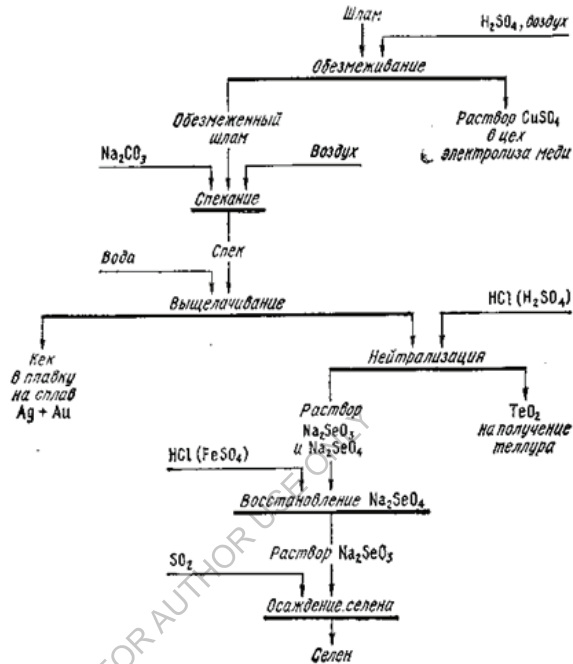
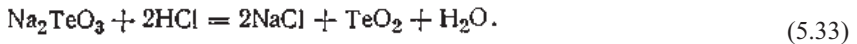


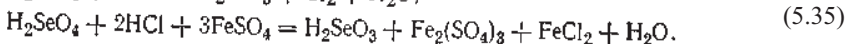
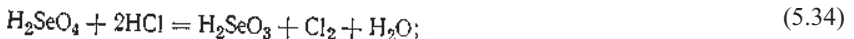
рис 5.4.



При выщелачивании спека водой в раствор переходят водорастворимые селенит и селенат натрия. Теллур переходит в раствор лишь частично, так как из двух находящихся в спеке форм теллура водорастворимым является лишь теллурид натрия. Полученный щелочной раствор нейтрализуют соляной кислотой для осаждения теллура в виде TeO_2 :



Селен осаждают с помощью сернистого газа. Последний однако восстанавливает лишь Se (IV), для осаждения Se (VI) его необходимо прежде восстановить до Se (IV). Восстановление проводят кипячением с HCl или с FeSO_4 в присутствии HCl:



Из полученного раствора сернистым газом осаждают селен.

Рис 5.5

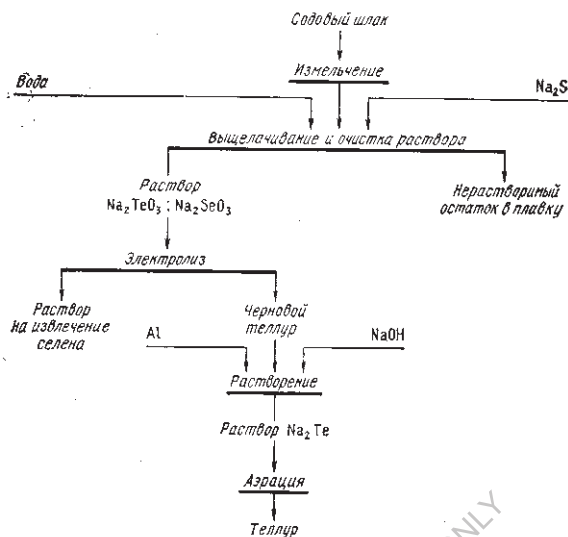
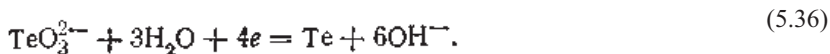


Рис. 5.5. Технологическая схема извлечения теллура из содовых шлаков

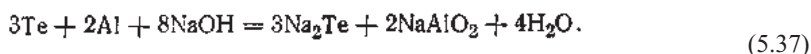
Из всех методов термического окисления халькогенидов метод спекания наиболее прост, так как не связан с переводом селена в газовую фазу и его последующим улавливанием. Основные недостатки метода — сложность переработки растворов, обусловленная присутствием в них селена в двух формах — Se (IV) и Se (VI) и наибольшая по сравнению с другими методами длительность технологического цикла. Вследствие всех изложенных причин метод спекания применяют ограниченно.

В рассмотренных схемах переработки шламов основная масса теллура концентрируется в содовых шлаках, получаемых при плавке термически обработанных шламов на серебрянозолотой сплав. Помимо теллура шлаки содержат также некоторое количество селена. Теллур и селен находятся в шлаке в водорастворимой форме — в виде теллурита и селенита натрия. Шлаки измельчают и выщелачивают водой, при этом теллур и селен переходят в раствор. Примеси тяжелых металлов (свинца, меди, серебра и др.) осаждают в виде сульфидов, добавляя в выщелачиваемую пульпу небольшое количество Na₂S. Нерастворимый остаток возвращают в плавку на серебрянозолотой сплав, а щелочной раствор Na₂TeO₃ и Na₂SeO₃ направляют на электролиз с нерастворимыми анодами. Электролиз ведут в небольших ваннах из винипласта, электродами служат пластины из коррозионностойкой стали. Основной процесс на катоде — восстановление теллура:

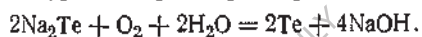


На аноде происходит разряд ионов OH^- с выделением газообразного кислорода. Селен остается в растворе, который направляют в селеновое производство.

Благодаря применению тока высоких плотностей (до 500 A/m^2) теллур осаждается на катоде в виде порошка, осыпающегося на дно ванны. Полученный черновой теллур содержит 2—7 % примесей, поэтому его подвергают дополнительной очистке, которую проводят так называемым теллуридным методом, во многом аналогичным описанному выше селенидному методу. Черновой теллур растворяют в щелочи в присутствии служащего восстановителем алюминиевого порошка:



Из полученного теллуридного раствора аэрацией осаждают товарный теллур:



Такую технологическую схему (рис. 124) переработки содовых шлаков применяют на отечественных заводах. За рубежом получила распространение иная технология, по которой растворы от выщелачивания содовых шлаков нейтрализуют серной кислотой, осажая диоксид теллура. Последний переосаждают для дополнительной очистки от примесей, и затем вновь растворяют в щелочи. Из полученного теллуридного раствора электролизом с нерастворимыми анодами осаждают товарный теллур.

ГЛАВА 6. АФФИНАЖ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА

6.1. Аффинаж золота и серебра, материальный состав шихты и подготовка ее к аффинажу

Разделение золота и серебра и получение их в чистом виде осуществляют приемами аффинажа. Известно несколько методов аффинажа золота и серебра. Наибольшее распространение получили хлорный процесс и электролитическое рафинирование.

Аффинаж осуществляют на специализированных аффинажных заводах. Поступающее сюда сырье отличается большим разнообразием. Основная масса золота поступает в виде сплавов, получаемых в результате плавки обработанных золото-цинковых осадков, черного золота после

отпарки амальгамы, шлихового золота, получаемого при обогащении россыпей и руд, катодного черного золота из тиомочевинных регенераторов.

Перечисленные материалы имеют сложный химический состав. Помимо золота и серебра они содержат в виде примесей медь, свинец, ртуть, мышьяк, сурьму, олово, висмут и другие элементы. Содержание примесей может достигать 200 проб и выше.

Серебро поступает, в основном, с заводов цветной металлургии в виде серебрянозолотых сплавов (доре-металл), получаемых при рафинировании чернового свинца и переработке медьэлектролитных шламов. Эти сплавы обычно содержат 97—99 % суммы серебра и золота.

Помимо перечисленных видов сырья на аффинажные заводы поступают также различного рода сплавы, бытовой и технический лом, монета и т. д.

В отдельных видах сырья в заметных количествах могут присутствовать платиновые металлы.

Составы некоторых продуктов, поступающих на аффинаж, приведены в табл. 6.1 Поступающие на аффинажный завод материалы подвергают приемной плавке для усреднения и опробования отдельных партий сырья. Ее ведут в графитовых тиглях в электрических индукционных печах. На крупных аффинажных заводах применяют печи мощностью до 100 кВт с вместимостью тигля до 280 кг золота.

Таб 6.1

Материалы	Содержание, проба			
	Au	Ag	Pt	Pd
Сплавы от переработки золотоцишковых осадков . . .	700—900	50—250	—	—
Черновое золото после отпарки амальгамы	700—900	50—250	—	—
Шлихное золото	750—950	10—250	—	—
Катодное черновое золото из тиомочевинных регенераторов	750—900	50—150	—	—
Сплавы свинцовых заводов	1—35	950—995	0—0,01	0—0,1
Сплавы из медьэлектролитных шламов	10—100	850—950	0—1,5	0—3
Лом, монета	0,1—1	500—850	—	—

Для сведения к минимуму потерь благородных металлов за счет улетучивания плавку ведут под слоем шлака, используя в качестве флюса соду и буру (1,5—3 % массы загруженного металла). С этой же целью избегают излишнего перегрева металла. Плавку золотосеребряных сплавов проводят при 1150—1200 °С, серебра—при 1040—1060 °С. Высокопробное серебро, склонное к разбрызгиванию при застывании вследствие выделения

поглощенного кислорода, плавят под слоем древесного угля, создающего восстановительную атмосферу. В зависимости от применяемого метода аффинажа расплавленный металл разливают в слитки, идущие на аффинаж хлорированием, или в аноды, поступающие на электролитическое рафинирование.

Поступающие на аффинаж золотосеребряные сплавы вследствие содержания в них цинка, свинца, меди и других примесей, а также металлов платиновой группы, подвержены ликвации, что затрудняет их опробование. Во избежание возможных ошибок пробу металла отбирают непосредственно из печи, где расплав хорошо перемешивается током высокой частоты. Отобранную пробу отливают в изложницу в виде тонкого слитка. Быстрое охлаждение такого слитка обеспечивает достаточную однородность сплава. Пробу для анализа отбирают в виде стружек или опилок. Результаты анализа необходимы для точного учета количества благородных металлов, поступивших в аффинаж, и расчета с поставщиками.

Контрольные вопросы

1. Какие существуют методы аффинажа?
2. Чем отличаются кислотные методы от электрических?
3. Что представляет из себя ионит?

6.2. Аффинаж золота и серебра с использованием хлора.

Хлорный процесс основан на том, что неблагородные металлы и серебро окисляются газообразным хлором значительно легче, чем золото. Сущность этого метода заключается в продувании хлора через расплавленное черное золото. Хлор в первую очередь взаимодействует с неблагородными металлами и серебром, золото и металлы платиновой группы реагируют в последнюю очередь. Образующиеся расплавленные хлориды неблагородных металлов и серебра не растворяются в металлическом золоте и, имея меньшую плотность, всплывают на поверхность. Часть хлоридов неблагородных металлов улечивается.

Примерное представление о порядке образования хлоридов можно составить на основе величин изменения изобарно-изотермического потенциала реакций образования хлоридов. Как видно из этих данных, в первую очередь следует ожидать образования хлоридов неблагородных металлов, затем— серебра и в последнюю очередь— золота.

Хлорный процесс широко применяют в ЮАР. Металл, поступающий на аффинаж, содержит 88—90 % Au и 7—8 % Ag. Основные примеси—медь, свинец, железо, цинк.

Рис 5.6

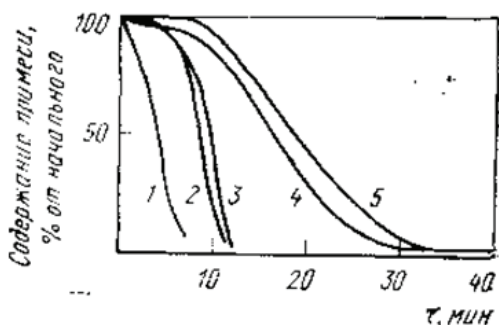


Рис 6.1 Кинетика удаления примесей при хлорировании черного золота

1 — железо; 2 — цинк; 3 — свинец; 4 — медь; 5 — серебро; (исходный состав черного золота, %: 9,0Ag; 1,4Cu; 0,35Pb; 0,18Fe; 0,06Zn)

Процесс ведут в графитовых тиглях с корундовой футеровкой в индукционных электрических печах. Черновой металл, прошедший приемную плавку, в виде слитков загружают в помещенный в печь тигель вместимостью 500 кг (па золоту). Для образования шлака в тигель загружают небольшое количество смеси буры, кварца и хлористого натрия. Образующийся тонкий слой шлака уменьшает улетучивание металла и предохраняет стенки тигля от разъедания. После расплавления металла через крышку тигля в расплав вводят одну или две фарфоровые трубки, по которым подают газообразный хлор. Для лучшей диспергации хлора в стейках трубки сделаны отверстия. Процесс ведут при 1150°C.

На рис. 5.6. показано изменение содержания примесей в рафинируемом золоте в процессе хлорирования. Как видно из этих данных, в реальных условиях хлорного процесса порядок перехода примесей в хлориды в общем такой же, как это следует из термодинамических расчетов. Первыми хлорируются железо, цинк, свинец. Низкокипящие хлориды железа и цинка переходят в газовую фазу. Хлорид свинца частично улетучивается, частично всплывает на поверхность металла. Улетучивание хлоридов вызывает

интенсивное бурление расплава, поэтому подачу хлора в этот период ведут медленно.

Свойства хлоридов

Таб 6.2

Реакция образования хлорида	ΔG_{1433}° кДж	Температура плавления хлорида, °С	Температура кипения хлорида, °С
$Zn + Cl_2 = ZnCl_2$	-280	315	732
$Fe + Cl_2 = FeCl_2$	-210	677	1012
$Pb + Cl_2 = PbCl_2$	-200	498	954
$2Cu + Cl_2 = 2CuCl$	-160	430	1690
$\frac{2}{3}Fe + Cl_2 = \frac{2}{3}FeCl_3$	-150	304	319
$2Ag + Cl_2 = 2AgCl$	-140	455	1550
$\frac{2}{3}Au + Cl_2 = \frac{2}{3}AuCl_3$	Положи- тельное	—	—

Медь и серебро начинают реагировать с хлором лишь после того, как прохлорируется основная масса железа, цинка и свинца. Температура кипения $AgCl$ и $CuCl$ выше температуры ведения процесса, поэтому хлориды серебра и меди остаются в тигле, образуя слой расплавленных хлоридов на поверхности золота. Ввиду того, что хлориды не улетучиваются, подачу хлора в этот период можно увеличить, не опасаясь разбрызгивания расплава.

Накапливающиеся на поверхности металла расплавленные хлориды, а также шлак периодически удаляют из тигля и загружают новую порцию флюса. К концу процесса абсорбция хлора расплавом замедляется, поэтому скорость подачи хлора уменьшают. Конец процесса определяют по появлению желтого налета золота на трубках, подводящих хлор, и по появлению над расплавом красного дыма, окраска которого объясняется присутствием в нем хлорида золота. По окончании хлорирования с поверхности металла удаляют остатки хлоридов и шлака, очищенное золото переводят в миксер и разливают в слитки.

Смесь хлоридов и шлака, полученная в результате хлорирования черного золота, содержит значительное количество запутавшихся в них корольков золота. Для извлечения золота ее плавят в тиглях при $1100^{\circ}C$. Расплав расслаивается на слой шлака (сверху) и слой хлоридов. На поверхность расплава отдельными небольшими порциями загружают соду, при этом часть серебра восстанавливается:



и, опускаясь в виде мелких капель на дно тигля, увлекает большую часть золота, находящегося в хлоридах.

Общее количество вводимой соды составляет около 4 % , массы хлоридов, при этом восстанавливается примерно пятая часть содержащегося в хлоридах серебра, что обеспечивает печивает высокую степень извлечения золота.

Полученный серебрянозолотой сплав снова поступает на хлорирование вместе с новой партией золота.

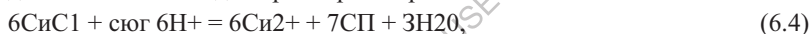
Обеззолоченные хлориды служат сырьем для получения серебра. Они содержат до 70 % хлорида серебра, остальное—хлориды меди, натрия, свинца. Переработка хлоридов может осуществляться различными методами. По одному из них хлориды дробят до крупности 25 мм и многократно обрабатывают во вращающихся бочках горячим 5 %-ным раствором NaCl, подкисленным соляной кислотой. Хлориды натрия и свинца переходят в раствор; присутствие в растворе ионов Cl^- способствует выщелачиванию малорастворимого в воде хлорида $CuCl$:



Остающийся в нерастворимом остатке хлорид серебра восстанавливают до металла с помощью металлического железа или цинка:



По другому методу расплавленные хлориды гранулируют выливанием их в воду. Полученные мелкие гранулы (—2 мм) обрабатывают водным раствором хлората натрия $NaClO_3$ в присутствии HCl . При этом малорастворимый в воде хлорид $CuCl$ окисляется до хорошо растворимого



что резко интенсифицирует процесс обезмеживания. Одновременно выщелачиваются хлориды натрия и свинца. Очищенный хлорид серебра восстанавливают до металла цинковым порошком.

Губчатое серебро после промывки и сушки переплавляют в аноды для дальнейшего электролитического рафинирования. Чистота металла в анодах — 998—999 проб.

Аффинаж хлорированием проще и дешевле электролитического процесса и пригоден для рафинирования золота любой чистоты, но дает недостаточно чистое золото (обычно 995—996 пробы). Такой металл годится для использования в монетарных целях, но не удовлетворяет требованиям современной техники. К недостаткам хлорного метода аффинажа следует также отнести существенные потери серебра и платиновых металлов (если они присутствуют в исходном металле), которые остаются в очищенном золоте.

6.3. Электролитическое рафинирование золота

Электролитические методы аффинажа наиболее совершенны и позволяют получать металлы высокой чистоты при комплексном использовании всех ценных компонентов, входящих в состав рафинируемого металла.

При электролитическом рафинировании серебра в качестве растворимого анода используют рафинируемый серебряный сплав. Электролитом служит водный раствор азотнокислого серебра с добавкой небольшого количества азотной кислоты.

Схематически процесс можно представить следующим образом:

Ag (катод) | AgNO₃, HNO₃, H₂O, примеси | Ag с примесями
(анод)

При электрохимическом растворении анода серебро переходит в раствор ($\varphi_{\text{ср}} \text{Ag}^+ = +0,799 \text{ В}$):

$\text{Ag} - \text{e} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}$.

Примеси с более электроположительным потенциалом (золото, платина, палладий) выпадают в шлам. Выделение кислорода на аноде практически невозможно, так как нормальный потенциал кислорода в кислом растворе

$2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$, $\varphi_0 = +1,23 \text{ В}$ (6.4)

значительно положительнее потенциала серебра.

Примеси с потенциалом более электроотрицательным, чем потенциал серебра (медь, свинец, висмут, цинк, железо и т. д.), переходят в раствор.

Основным процессом на катоде является восстановление ионов серебра:

$\text{Ag}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Ag}$,

Серебро является одним из наиболее электроположительных металлов. Скорость разряда ионов серебра весьма велика. Поэтому даже при высоких плотностях тока разряд подавляющего большинства примесей на катоде практически исключен. Так, выделение водорода на катоде

$2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$, $\varphi_0 = 0$ (6.5)

теоретически возможно лишь при чрезвычайно низких концентрациях серебра в электролите, никогда не реализуемых на практике.

Одно из немногих исключений составляют ионы NO₃⁻, которые частично восстанавливаются на катоде:

$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$; (6.6)

$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$; (6.7)

$2\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e} \rightarrow \text{N}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$. (6.8)

С повышением кислотности электролита возрастают потенциалы и скорость этих реакций. Однако при нормальном ведении процесса скорость разряда анионов остается все же небольшой, и снижение катодного выхода по току, обусловленное протеканием этих процессов, сравнительно невелико. Таким образом, основным катодным процессом является восстановление катионов серебра.

В состав электролита, применяемого при электролитическом рафинировании серебра, всегда входит свободная азотная кислота. Присутствие

ее увеличивает электропроводность электролита и, соответственно, уменьшает расход электроэнергии. Вместе с тем, чрезмерно высокая концентрация азотной кислоты нежелательна, так как при этом ускоряется процесс химического растворения катодного серебра и получают существенное развитие процессы катодного восстановления анионов NO^- . Это ведет к уменьшению катодного выхода по току, повышению расхода азотной кислоты, к ухудшению условий труда в результате загрязнения атмосферы цеха выделяющимися оксидами азота. При повышенной концентрации азотной кислоты значительно увеличивается переход в раствор палладия и платины, а также их осаждение на катоде совместно с серебром. С учетом этого концентрацию азотной кислоты в электролите поддерживают не выше 10—20 г/л. Иногда в состав электролита для повышения его электропроводности вводят азотнокислый калий (до 15 г/л).

В анодах, помимо серебра, в качестве примесей всегда содержатся золото, металлы платиновой группы и неблагородные металлы — медь, свинец, висмут, цинк, железо и т. д. В серебрянозолотых сплавах, получаемых при переработке медеэлектролитных шламов, присутствуют селен и теллур. Содержание этих примесей и их поведение при электролизе в значительной степени определяются условиями электролитического рафинирования серебра.

Содержание в анодном металле до 20 % Au не нарушает течение электролиза. Имея стандартный потенциал (Au^+/Au $\approx +1,58$ В), более положительный по сравнению с серебром, золото не растворяется на аноде и переходит в шлам. При содержании свыше 20 % золото образует плотную корку на аноде, пассивируя его и вызывая побочные реакции на электродах.

Нормальный потенциал палладия Pd^2+/Pd $\approx -0,987$ В довольно близок к потенциалу серебра. Поэтому палладий частично растворяется на аноде, и при накоплении его в электролите соосаждается на катоде вместе с серебром. Во избежание этого при наличии в анодном металле палладия электролиз ведут при минимальной кислотности электролита и пониженной плотности тока (300—400 А/м²) и тщательно контролируют состав электролита, не допуская содержания палладия в нем выше 0,1—0,2 г/л.

При растворении анода платина, так же как и палладий, в основном, переходит в шлам. Однако некоторое ее количество может все же переходить в электролит. Так как ее потенциал (+1,2 В) положительнее потенциала серебра, то она будет осаждаться на катоде в первую очередь. Поэтому при содержании в анодах платины, так же как и в случае палладия, ведут контроль состава электролита. Максимальное содержание в нем платины составляет 0,025 г/л.

Из всех неблагородных металлов в анодном металле обычно преобладает медь, имеющая стандартный потенциал +0,337 В. Поэтому она легко растворяется на аноде и при небольших концентрациях не осаждается на

катоде. Тем не менее, присутствие значительного количества меди в электролите может привести к ряду нежелательных явлений.

При прохождении тока через электролит перенос зарядов осуществляется как ионами меди, так и ионами серебра. Но так как ионы серебра принимают участие в катодном процессе, а ионы меди не разряжаются на катоде и накапливаются в прикатодном пространстве, то концентрация ионов серебра у катода может стать значительно ниже, а концентрация ионов меди гораздо выше, чем в объеме электролита. Вследствие соответствующего понижения потенциала разряда ионов серебра и повышения потенциала разряда ионов меди в прикатодном слое электролита могут возникнуть такие условия, при которых начнется совместное осаждение этих металлов на катоде. Вероятность совместного осаждения серебра и меди возрастает при повышении плотности тока и недостаточно интенсивном перемешивании электролита. .

Во избежание этого содержание меди в электролите тщательно контролируют. Предельной концентрацией меди считается 100 г/л; при этом концентрация серебра не должна быть ниже 110—120 г/л. В среднем в рабочем электролите содержится 30—60 г/л Си. Электролитическое рафинирование сплавов серебра, в которых присутствует более 7,5 % Си, экономически невыгодно, так как приходится очень часто менять электролит вследствие быстрого накопления в нем меди выше допустимого предела.

Присутствующие в анодном металле свинец и висмут переходят в электролит, но затем вследствие гидролиза

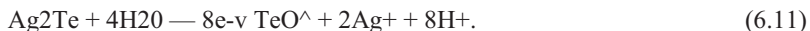
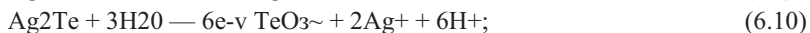
частично выпадают в шлам (висмут в виде гидроксида, а свинец в виде пероксида).

Попавшие в катодный осадок висмут и свинец легко удаляются при промывке кристаллов серебра слабой азотной кислотой и поэтому при небольших содержаниях в аноде не вызывают затруднений. Присутствующие в анодах небольшие количества железа и цинка вследствие своих электроотрицательных потенциалов ($-0,44$ и $-0,76$ В соответственно у железа и цинка) переходят в раствор и удаляются при смене и регенерации электролита.

Присутствующий в анодах селен, растворяясь на аноде, в дальнейшем почти полностью выпадает из раствора в шлам в виде Ag_2SeO_4 и на процесс электролиза существенно не влияет. При плавке катодного осадка попавший в него селен при небольших абсолютных содержаниях полностью выгорает.

Очень вредной примесью при электролизе серебра является теллур. При содержании в анодном металле свыше 0,2 % Те процесс электролитического рафинирования серебра расстраивается.

При растворении анода, содержащего теллур в форме теллурида серебра Ag_2Te , возможны следующие процессы:



Концентрация теллура в электролите невелика, так как он образует с серебром труднорастворимые соединения (например, AgHTeO_3 , Ag_2TeO_3 и др.), выпадающие в шлам.

Часть теллура находится в шламе в элементарном состоянии. В катодный осадок теллур может попасть либо в результате катодного восстановления, либо механически— при захватывании кристаллами серебра малорастворимых соединений теллура. При содержании в анодном металле свыше 0,2 % Te процесс электролиза идет с выделением оксидов азота и образованием серых губчатых осадков. Последние образуются уже при содержании в электролите 16—30 мг/л Te. Поэтому теллур следует возможно полнее удалять в предшествующих операциях.

Таким образом, для получения катодного серебра высокого качества и нормального течения процесса электролиза количество примесей в анодном металле не должно превышать определенных значений. Практикой работы аффинажных заводов установлено, что содержание серебра в анодах должно быть не менее 750 проб, золота не свыше 200 проб и лигатуры не более 75 проб. Содержание теллура не должно превышать двух проб.

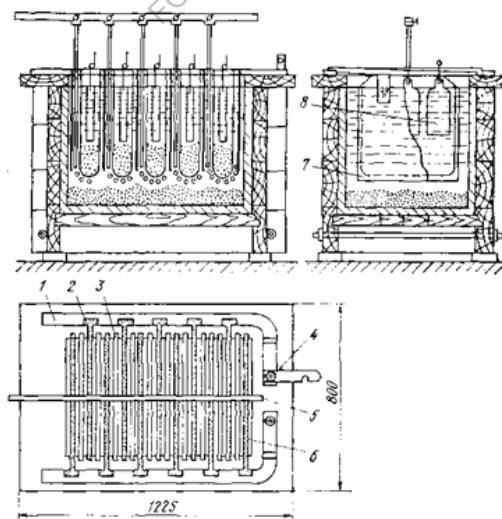


Рис 5.7. Ванна для электролиза серебра с вертикальными электродами:

1 — шина; 2 — катоды; 3 — чехлы; 4 — выключатель; 5 — воздушная труба с отводами для перемешивания; 6 — анодные штанги; 7 — катод; 8 — анод

Электролиз серебра обычно ведут в прямоугольных ваннах, изготовленных из винилпласта или поливинилхлорида и заключенных в каркас из дерева, фибергласа и т. д. (рис. 5.7.). Вместимость одной ванны составляет обычно 300—600 л.

На анодной штанге подвешивают от одного до трех анодов. Катод обычно делают один на всю ширину ванны. В качестве катодов применяют тонкие листы коррозионностойкой стали, титана, алюминия или серебра.

Силовые линии при электролизе распределяются неравномерно, концентрируясь в нижней части электродов. Поэтому нижняя часть анодов растворяется быстрее верхней. Во избежание этого аноды иногда отливают утолщенными книзу. Для лучшего контакта с токоподводящими шинами и снижения выхода анодных остатков удобно пользоваться сплошными анодами, отлитыми вместе с ушками для подвешивания в ванну. Аноды массой до 10 кг рассчитаны на растворение в течение 2—3 сут.

Процесс электролиза ведут круглосуточно. Серебро осаждается на катоде в виде крупнокристаллического, неплотно пристающего к катоду осадка. Кристаллы серебра растут в направлении к аноду, стремясь замкнуть электроды. Поэтому их периодически счищают вручную лопатками или непрерывно механическими скребками. Электролит перемешивают либо с помощью сжатого воздуха, подаваемого в ванну по винилпластовым или стеклянным трубкам, либо механическими скребками одновременно со снятием катодного осадка. Упавшие на дно ванны кристаллы серебра периодически извлекают дырчатými совками из алюминия. Иногда одну из боковых стенок ванны делают наклонной и по ней скребком выгребают катодное серебро. Применяют и другие методы разгрузки, в частности, непрерывную механическую разгрузку с помощью транспортера с лентой из полотна.

Во избежание загрязнения катодного серебра анодным шламом аноды помещают в чехлы из хлорвиниловой, те-риленовой или другой ткани. При растворении анода шлам собирается внутри чехла, откуда его периодически выгружают.

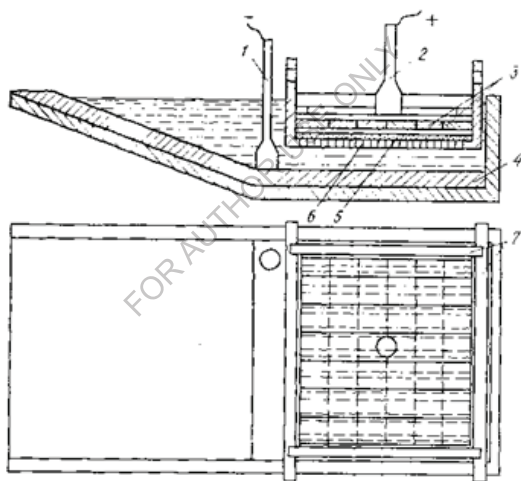
Очевидно, что поскольку на катоде осаждается только серебро, а на аноде растворяются серебро и примеси, катодный выход по току заметно превышает анодный. Это приводит к тому, что электролит в течение электролиза постепенно обедняется серебром и обогащается примесями. Отработанный электролит выводят из ванн, заменяя свежим.

При выборе плотности тока исходят из условия получения чистых катодных осадков. При высоких плотностях тока вследствие повышенной анодной поляризации усиливается переход платиновых металлов в раствор, а, следовательно, и их осаждение на катоде. Одновременно вследствие поляризации катода могут создаваться условия для восстановления на нем меди и теллура. Практически процесс ведут при плотностях тока от 200 до 600 А/м², при

этом чем грязнее аноды, тем ниже применяемая плотность тока. Температура электролита за счет тепла, выделяемого при прохождении тока, составляет 30—50 °С.

Катодный выход по току при нормальном ведении процесса составляет 94—96 %, напряжение на ванне 1—2,5 В.

Рис 5.8



Ванна для электролиза серебра с горизонтальными элект-

1 — токоподвод к катоду; 2 — токоподвод к аноду; 3 — аноды; 4 — катод (графит); 5 — фильтровальная ткань; 6 — ложное днище; 7 — ящик для анодов

Расход электроэнергии колеблется от 0,3 до 0,6 кВт. ч на 1 кг аффинированного серебра.

Серебро, выгруженное из ванн, промывают последовательно разбавленной азотной кислотой и горячей водой, прессуют для удаления влаги

и плавят в электрических высокочастотных печах в слитки. Чистота катодного серебра после переплавки составляет 999,7—999,9 проб.

Помимо ванн с вертикальным расположением электродов, известны ванны с горизонтальным расположением электродов. Ванна с горизонтальным расположением электродов (рис. 127) представляет собой плоский четырехугольный чан, изготовленный из поливинилхлорида или кислотостойкой керамики. Одна из стенок ванны сделана наклонной. Катодом служит пластина из коррозионностойкой стали или графита, находящаяся на дне ванны. Над дном ванны устанавливают ящик, на ложное дно которого укладывают фильтровальную ткань (терилен, капрон) и сверху — в несколько слоев аноды. В ванне вместимостью 150 л может находиться до 50 кг анодов. Ток подводят с помощью тяжелых контактирующих грузов, к которым припаяны концы гибкого кабеля. Осадок серебра со дна ванны периодически выгребают скребком через наклонную стенку на фильтр, который подвозят к ванне на тележке. Расстояние между анодами и катодом составляет 100—120 мм. Ванны работают при анодной плотности тока 400—500 А/м². Вследствие большого межэлектродного расстояния напряжение на этих ваннах заметно выше, чем на ваннах с вертикальным расположением электродов и составляет 3,5—5 В. Так как принудительное перемешивание электролита не применяют, то катод работает в условиях заметной поляризации. В результате этого интенсифицируется восстановление ионов BiO^+ и катодный выход по току снижается до 87—93 %. Соответственно удельный расход электроэнергии возрастает до 1—1,5 кВт·ч на 1 кг катодного серебра.

Преимущества ванн с горизонтальным расположением электродов состоят в полноте срабатывания анодов, простоте устройства и удобстве обслуживания. К недостаткам электролизеров этого типа следует отнести их громоздкость и более высокий расход электроэнергии. Ванны с горизонтальными электродами применяют в качестве вспомогательных для переработки анодного скрапа ванн с вертикальными анодами, а также для переработки анодов с повышенным содержанием золота, растворение которых идет с большим выходом анодного шлама.

Помимо катодного серебра, продуктами электролиза являются также анодный скрап (в случае ванн с вертикальным расположением электродов), отработанный электролит и анодный шлам.

Анодный скрап, выход которого составляет примерно 15 % массы исходных анодов, тщательно очищают от приставшего к нему шлама и возвращают в плавку на аноды. Возможна также доработка анодных остатков в ваннах с горизонтальными электродами.

Отработанный электролит поступает в ванны так называемого предварительного электролиза. Анодами в этих ваннах служат низкопробные серебряные сплавы. В процессе предварительного электролиза происходит дальнейшее понижение концентрации серебра (которую можно понизить до 10 г/л) и повышение концентрации примесей. Оставшееся в растворе серебро осаждают хлоридом натрия. Хлористое серебро восстанавливают до металла цинковой пылью или железным порошком. Из обессеребренного электролита железом цементируют медь. Катодное серебро, получаемое в процессе предварительного электролиза, имеет недостаточно высокую пробу и поэтому вместе с цементным серебром поступает в плавку на аноды для основного электролиза.

Возможны и другие, более простые методы переработки отработанного электролита, в частности, цементация серебра на медных листах и последующая цементация меди железным скрапом.

Свежий электролит готовят растворением серебряного сплава (990-й пробы по сумме серебра и золота) в азотной кислоте плотностью 1,4, разбавленной 1:1. Общая схема процесса электролитического рафинирования серебра приведена на рис. 128.

Состав анодных шламов, получаемых при электролизе серебра, зависит от содержания золота в анодах и плотности тока. Чем выше содержание золота в анодах и плотность тока, тем богаче шлам по золоту. Обычно анодные шламы содержат 50—80 % Au. Основная примесь в шламе — серебро, в меньших количествах присутствуют медь, теллур, платиновые металлы и т. д. Схема переработки анодных шламов приведена на рис. 129.

Для отделения основного количества серебра шлам выщелачивают азотной кислотой, при этом в раствор переходит также некоторое количество платиновых металлов. Для более полного выделения платиноидов и теллура полученный нерастворимый остаток обрабатывают 10 %-ным раствором хлорной извести или гипохлорита кальция и затем крепкой соляной кислотой при нагревании. В раствор переходят теллур, а также платиновые металлы и небольшое количество золота:



Нерастворимый остаток, в котором содержание золота достигает 980 проб и более, направляют в плавку на золотые аноды для электролитического рафинирования золота.

Азотнокислые растворы, полученные при обработке шлама азотной кислотой, упаривают до содержания серебра 800—1000 г/л и кристаллизуют. Маточные растворы вновь направляют на упаривание, а выпавшие кристаллы

нагревают до 300°C. При этой температуре азотнокислое серебро плавится (температура плавления 208°C) без разложения, тогда как азотнокислые соли благородных металлов разлагаются с образованием нерастворимых в воде оксидов и основных солей. В нерастворимое состояние переходят также платиновые металлы. Расплав выливают в воду для выщелачивания азотнокислого серебра. Полученный раствор используют в качестве электролита. Нерастворимый остаток оксидов и основных солей служит материалом для извлечения платиновых металлов.

FOR AUTHOR USE ONLY

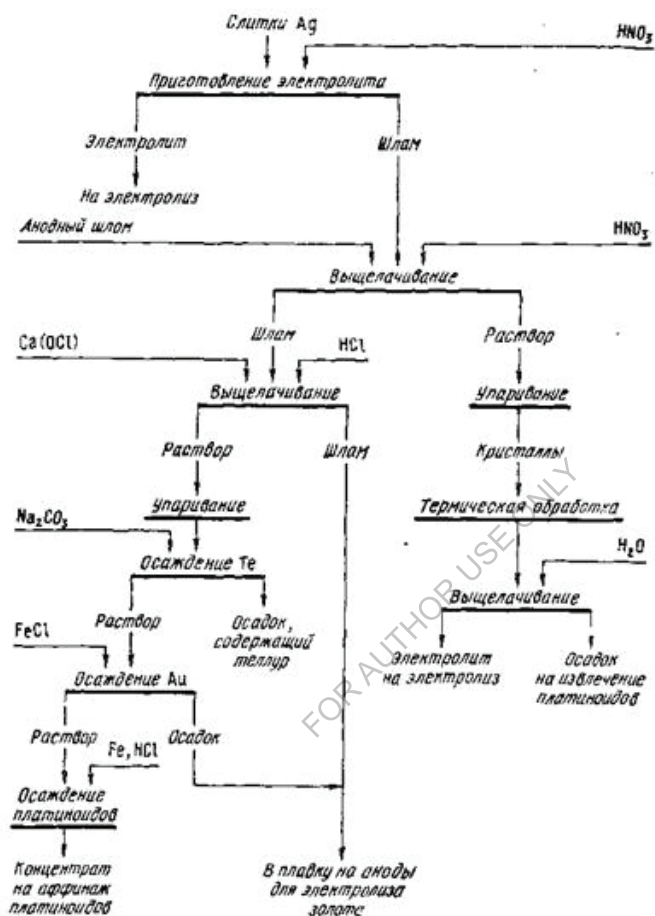


Рис 5.9 Переработка анодных шламов электролиза серебра

Раствор, содержащий теллур, платиновые металлы и часть золота, упаривают, а затем нейтрализуют содой для осаждения теллура в виде TeO_2 . Золото осаждают хлористым железом, а платиноиды цементируют металлическим железом:



В последнее время со стороны промышленности растет спрос на металлы высокой чистоты. В частности, для ряда отраслей техники требуется серебро 999,99-й и даже 999,999-й проб.

Серебро высокой чистоты получают электролизом в три цикла. Электролит содержит 120—150 г/л Ag и около 1 % свободной HNO_3 . Электролиз ведут в небольших ваннах из винипласта. Плотность тока в первом цикле электролиза 400 А/м², во втором и третьем 250—300 А/м².

Электролит для первого цикла готовят растворением металла пробы 999,9. В качестве анодов берут той же чистоты аффинированное серебро. Катодное серебро первого цикла плавят в специальной печи в тиглях из чистого графита. Оно служит для приготовления анодов и электролита второго цикла. Электролит для второго цикла готовят растворением полученного серебра в разбавленной 1 : 1 химически чистой HNO_3 . Полученный раствор упаривают до содержания серебра 1200—1300 г/л и охлаждают. Выпавшие кристаллы отделяют от маточного раствора, загружают в серебряный сосуд и прокаливают при 300 °С. Расплав сливают в воду, перемешивают и дают отстояться. Раствор отфильтровывают и заливают в электролизные ванны. В качестве анодов второго цикла берут серебро, полученное в первом цикле.

Аноды и раствор для третьего цикла готовят из серебра второго цикла.

Полученный в третьем цикле катодный осадок переплавляют в тиглях из чистого графита и анализируют спектральным методом.

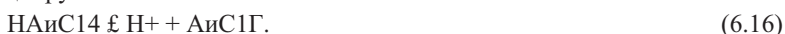
Серебро высокой чистоты получают в специальном помещении, тщательно охраняемом от пыли и газов, которые могут попасть в него из других цехов. Все оборудование изготовляют из винипласта, фарфора, серебра. В качестве реактивов применяют химически чистую азотную кислоту и воду, подвергнутую двукратной перегонке (бидистиллят).

Аффинаж золота электролизом позволяет получать металл высокой чистоты.

Аноды отливают из рафинируемого сплава, содержащего в качестве примесей серебро, платиновые металлы и некоторые благородные металлы. Электролитом служит водный раствор золотохлористоводородной кислоты с добавкой соляной кислоты:

Au (катод) | HAuCl_4 , HCl , H_2O , примеси | Au с примесями
(анод).

Золотохлористоводородная кислота является сильной и полностью диссоциирует на ионы:



В свою очередь анионы AuCl_4^- частично диссоциируют с образованием катионов Au^{3+} :



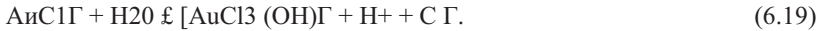
Однако константа диссоциации K_d этого комплекса очень мала:

$$K_d = \frac{[\text{Au}^{3+}][\text{Cl}^-]^4}{[\text{AuCl}_4^-]} \approx 5 \cdot 10^{-16} \quad (6.18)$$



т. е. равновесие реакции (226) смещено влево.

В водном растворе ионы AuCl_4^- могут подвергаться гидролизу:



Однако в кислом растворе гидролиз практически не идет.

Таким образом, можно считать, что золото в электролите находится в форме аниона AuCl_4^- .

Основной катодный процесс при электролитическом рафинировании золота представляет собой восстановление анионов AuCl_4^- до металлического золота:



Стандартный потенциал этого процесса равен +0,99 В, поэтому конкурирующий с ним процесс восстановления водорода практически исключен.

На аноде происходит растворение рафинируемого сплава с переходом золота в раствор:



Так как стандартные потенциалы хлора и кислорода значительно электроположительнее, чем потенциал золота:

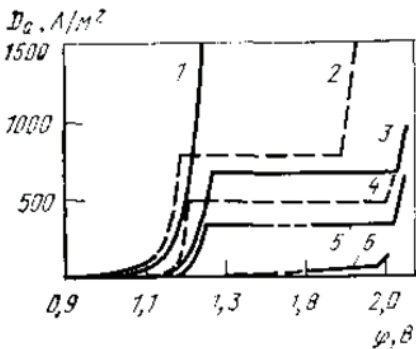


Рис 5.10

Поларизационные кривые анодного растворения золота в 0,1 М растворе HCl, при различных концентрациях HCl и температурах:

1 — 1 М HCl, 20 °С; 2 — 0,1 М HCl, 80 °С; 3 — 0,25 М HCl, 20 °С; 4 — 0,1 М HCl, 50 °С; 5 — 0,1 М HCl, 20 °С; 6 — без HCl, 20 °С.

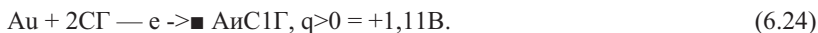
то выделение их на аноде в нормальных условиях электролиза невозможно. Однако характерная и весьма важная особенность анодного поведения золота — его склонность к пассивированию.

При переходе золота в пассивное состояние растворение анода прекращается, потенциал его смещается в положительную сторону и достигает такой величины, при которой становится возможным выделение газообразного хлора¹.

Явление пассивирования крайне нежелательно: на аноде вместо полезного процесса растворения золота происходит вредный процесс — окисление ионов хлора, приводящее к обеднению электролита золотом и отравлению атмосферы цеха.

На рис. 5.10. приведены поляризационные кривые анодного растворения золота. Как видно из этих данных, переход золота в пассивное состояние зависит от температуры электролита и особенно от концентрации в нем соляной кислоты. Так, если в 0,1 М растворе HAuCl_4 , не содержащем свободной соляной кислоты, золото становится пассивным при 20°C уже при весьма низких плотностях тока (рис. 130, кривая 6), то в том же растворе, но содержащем 1 г-экв/л HCl , золото остается активным, даже при плотностях тока 1500А/м² (рис. 130, кривая 1). Следовательно,, во избежание пассивирования анода и выделения на нем хлора необходимо иметь достаточно высокую кислотность и температуру электролита. При этом, чем выше применяемая анодная плотность тока, тем больше должно быть в электролите соляной кислоты и тем выше должна быть его температура. Повышение концентрации соляной кислоты и температуры, помимо устранения пассивации золота, ведет к увеличению электропроводности электролита и, следовательно, к уменьшению расхода электроэнергии.

Другой весьма существенной особенностью электролиза золота является то, что при растворении анода золото переходит в раствор не только в виде аниона AuCl_2^- , но и в виде аниона AuCl_4^- :



Но так как электрохимический эквивалент одновалентного золота больше, чем трехвалентного, то анодный выход по току в расчете на трехвалентное золото оказывается выше 100 %.

Подобно тому, как это происходит в известном процессе электролиза меди, между анионами AuCl_2^- и AuCl_4^- устанавливается равновесие:



Однако константа равновесия этой реакции в отличие от константы равновесия аналогичной реакции между ионами Cu_2^{2+} и Cu^+ имеет значительно меньшую величину. Поэтому концентрация анионов AuCl_2^- в электролите до-

вольно значительна и вполне соизмерима с концентрацией анионов AuCl_4^- . Это приводит к тому, что на катоде существенное развитие получает процесс восстановления AuCl_4^- .



вследствие чего катодный выход по току в расчете на трехвалентное золото также превышает 100 %.

В реальных условиях электролитического рафинирования концентрация образующихся на аноде анионов AuCl_4^- превышает равновесную величину, вследствие чего равновесие приведенной выше реакции диспропорционирования смещается вправо, и часть золота в виде тонкого порошка выпадает в анодный шлам. Извлечение золота из шлама требует дополнительных операций, поэтому стремятся предотвратить образование порошкового золота. Практикой установлено, что переход золота в шлам уменьшается с повышением плотности тока.

И, наконец, третьей характерной особенностью электролитического рафинирования золота является то, что его обычно проводят при переменном асимметричном токе (процесс Вольвиля). Для этого последовательно с генератором постоянного тока включают генератор переменного

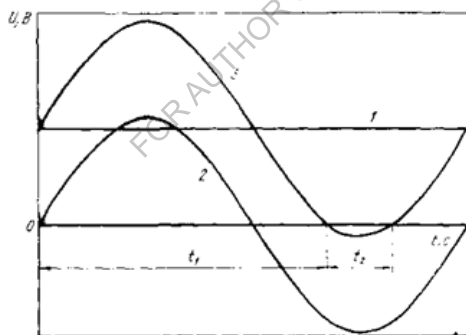


Рис 5.11 Асимметрический ток

1 — постоянный ток; 2 — переменный ток; 3 — асимметрический ток

го тока с э. д. с., немного превышающей э. д. с. постоянно' го тока (рис. 131).

Необходимость применения асимметричного тока вызвана специфическим поведением серебра при растворении анодного сплава. Будучи значительно электроотрицательнее золота, серебро легко окисляется на аноде, образуя нерастворимый хлорид серебра:



Если процесс электролиза вести с применением постоянного тока, хлористое серебро покрывает анод толстой коркой, вследствие чего прекратится растворение золота, и на аноде начнет выделяться газообразный хлор. Применение асимметричного тока позволяет избежать эти трудности.

При использовании асимметричного тока на аноде чередуются полупериоды положительного знака (см. рис. 131, отрезок t^+) с более короткими полупериодами отрицательного знака (отрезок t^-). При анодной поляризации происходит растворение сплава и образование пленки хлористого серебра. Во время катодной поляризации пленка AgCl теряет сцепление с анодом и опадает на дно ванны, переходя в анодный шлак. Причина этого явления заключается, по-видимому, как в частичном восстановлении хлористого серебра до металла (в листах соприкосновения с анодом), так и в быстром и значительном изменении межфазного поверхностного натяжения на поверхности анода, происходящем при изменении поляризации.

Применяя асимметричный ток, можно вести электролиз сплавов, содержащих до 20 % Ag . При этом $U_{\text{нр}}$ должно быть тем больше, чем больше содержание серебра в анодах.

Величина суммарной силы асимметричного тока может быть рассчитана следующим образом:

$I_{\text{с}} = I_{\text{пер}} + I_{\text{пост}}$, где $I_{\text{с}}$ — суммарная сила асимметричного тока, A ; $I_{\text{пер}}$, $I_{\text{пост}}$ — силы тока переменной и постоянной составляющих соответственно, A .

Аналогично рассчитывают суммарное напряжение асимметричного тока.

Если содержание серебра в анодах невелико (менее 5—6 %), то электролиз золота можно вести, применяя обычный постоянный ток. В этом случае хлористое серебро легко опадает в анодный шлак, не образуя прочной пленки.

Помимо серебра, в золотых анодах обычно присутствуют медь, свинец, висмут, теллур, железо, олово, мышьяк, сурьма, платина, палладий. Механизм растворения такого многокомпонентного сплава очень сложен и далеко не изучен. Медь, значительно более электроотрицательная, чем золото, переходит в раствор, и ее накопление в электролите после известного предела создает опасность совместного разряда меди и золота. Поэтому при большом содержании меди в анодах (свыше 2%) приходится часто менять электролит. Допустимое содержание меди в электролите составляет 90 г/л.

Еще более электроотрицателен свинец. Растворяясь на аноде в первую очередь, он остается в электролите в концентрациях, определяемых растворимостью PbCl_2 . При насыщении электролита хлоридом свинца на

аноде может образоваться пленка твердой соли $PbCl_2$, которая будет отлагаться совместно с хлоридом серебра, вызывая пассивность анода. Если содержание серебра и свинца в сумме не превышает 13 %, аноды не пассивируются.

Висмут, как и свинец, легко растворяется на аноде и содержание его в сплаве до 0,3 % не вызывает затруднений. При совместном присутствии в золотом сплаве 0,6 % Bi, 0,9 % Pb и 12 % Ag анод пассивируется плотной пленкой, которая образуется из солей этих металлов. В присутствии серы небольшие количества свинца и висмута вызывают частичную или даже полную пассивность анода. Так, установлено, что сплавы, в которых присутствует 3,6—10,1 % Pb и 2,16—6,87 % S, при электролитическом растворении покрываются плотной пленкой сернистых соединений, сильно затрудняющей растворение. Сплавы с ~13% Pb, ~3 % Bi и ~12 % S совсем нерастворимы под током.

При содержании в сплавах сульфидов свинца и висмута рекомендуется предварительно окислить сплав, добавляя марганцевокислый калий в расплавленный металл в количестве, в 3—5 раз превышающем теоретически необходимое для реакции окисления серы. При плавке в качестве покрывки добавляют соду.

Теллур растворяется на аноде и накапливается в электролите. При значительном содержании теллура в электролите ухудшается качество катодных осадков.

Вредной примесью при электролизе является железо. Переходя в раствор в виде ионов Fe^{2+} , оно восстанавливает из электролита золото и повышает его содержание в шламе.

Олово, мышьяк и сурьма, находясь в сплаве в небольших количествах (до 0,05%), хорошо растворяются и затруднений не вызывают. Платина и палладий растворяются на аноде, образуя платинохлористоводородную кислоту и хлористый палладий. Так как стандартные потенциалы этих металлов близки к стандартному потенциалу золота:



то при чрезмерном накоплении в растворе их осаждение может начаться на катоде совместно с золотом. Предельно допустимая концентрация платины в электролите составляет 50 и палладия 15 г/л. Рутений, родий, осмий и иридий (если они присутствуют в анодах) полностью переходят в шлам.

Электролиз золота ведут в небольших ваннах из фарфора или винипласта вместимостью 20—65 л.

В отечественной практике применяют фарфоровые ванны вместимостью 25 л. В качестве катодов используют золотую жечь толщиной 0,1—0,25 мм, изготавливаемую прокаткой чистого электролитного золота. Для придания катодам жесткости их подвергают рифлению на специальном прессе. В ванны (рис. 132) подвешивают 18 катодов (на рисунке не показаны) на шести штангах (по три катода в ряд) и 15 анодов на пяти штангах (по три анода в ряд). Масса

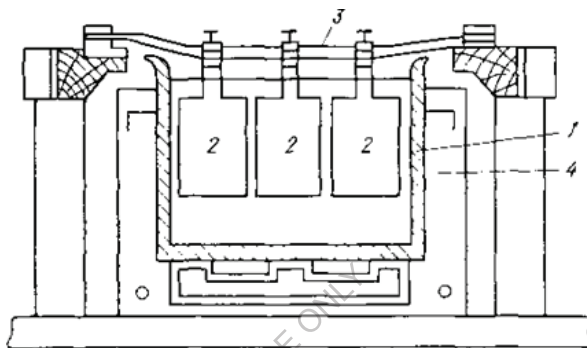


Рис 5.12. Ванна для электролиза золота:

1 — фарфоровый корпус; *2* — аноды; *3* — штанга для подвески анодов; *4* — водяная баня

одного анода составляет примерно 2 кг. Аноды подвешивают к штангам с помощью золотых ленточек, вплавленных в металл при отливке анодов. Для поддержания необходимой температуры электролита ванны устанавливают в водяных банях. Электролит перемешивается сжатым воздухом, подаваемым в ванны по стеклянным трубкам. Так как при электролизе выделяется хлор, ванны помещают в специальном вытяжном шкафу. Ток подводят снаружи шкафа по медным шинам, а внутри — серебряным как более стойким в атмосфере хлора. Из серебра же делают штанги для подвески электродов.

Электролит содержит 70—200 г/л Au и 40—100 г/л HCl . Температура электролита 50—60°C. Электролиз ведут асимметрическим током плотностью 600—1500 А/м². Сила переменного тока обычно на 10 % выше, чем постоянного. Напряжение на ванне 0,5—1 В. Золото осаждается на катоде в виде плотного блестящего осадка. Катоды разгружают 3—4 раза в сутки в зависимости от плотности применяемого тока. .

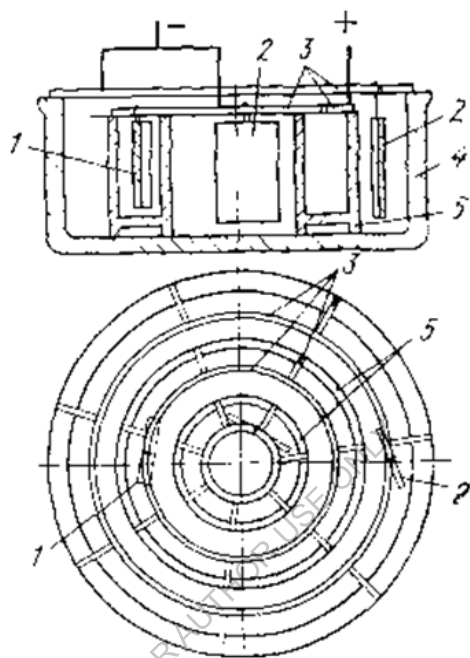


Рис 5.13. Ванна для приготовления электролита:

1 — анод; 2 — катод; 3 — рамка для подвески электродов; 4 — фарфоровый корпус; 5 — диафрагма

Катодное золото промывают горячей водой, очищают щетками, обрабатывают соляной кислотой или аммиаком (для растворения случайно приставших частиц хлорида серебра), снова промывают водой, сушат и плавят в индукционной печи в слитки. Чистота катодного золота 999,8— 999,9 пробы. Основными примесями в нем являются серебро, медь, железо.

Анодный шлам выгружают из ванн и отмывают водой от электролита. Промывные воды используют для доливки ванн. Шлам загружают в сетчатый серебряный барабан, помещенный в наполненную водой ванну. При вращении барабана хлорид серебра через отверстия смывается в ванну, а более крупные частицы золотого анодного скрапа и дендриты катодного золота остаются в барабане. Золотые остатки сушат и возвращают в плавку на аноды. Хлористое

серебро восстанавливают железным скрапом или порошком в солянокислой среде, промывают водой и плавят в аноды для серебряного электролиза.

Выход анодного скрапа при электролизе золота зависит от чистоты анодов и колеблется от 10 до 20 % массы исходных анодов. Так же, как и шлам, остатки анодов отмывают в сетчатом барабане от хлорида серебра и электролита, сушат и плавят в аноды.

В процессе электролиза электролит обогащается примесями и обедняется по золоту. При работе на грязном электролите возможно загрязнение катодных осадков вследствие соосаждения примесей. Помимо этого, при загрязнении электролита на катоде начинается рост дендритов, что приводит к замыканию электродов, а на аноде — кристаллизация солей, ведущая к пассивации анодов. Электролит негоден к дальнейшему использованию, если концентрация золота в нем ниже 100 г/л, а концентрация примесей выше следующих пределов, г/л: 90 Си, 50 Pt, 15 Pd, 1,5 Pb, 4 Te, 2 Fe.

FOR AUTHOR USE ONLY

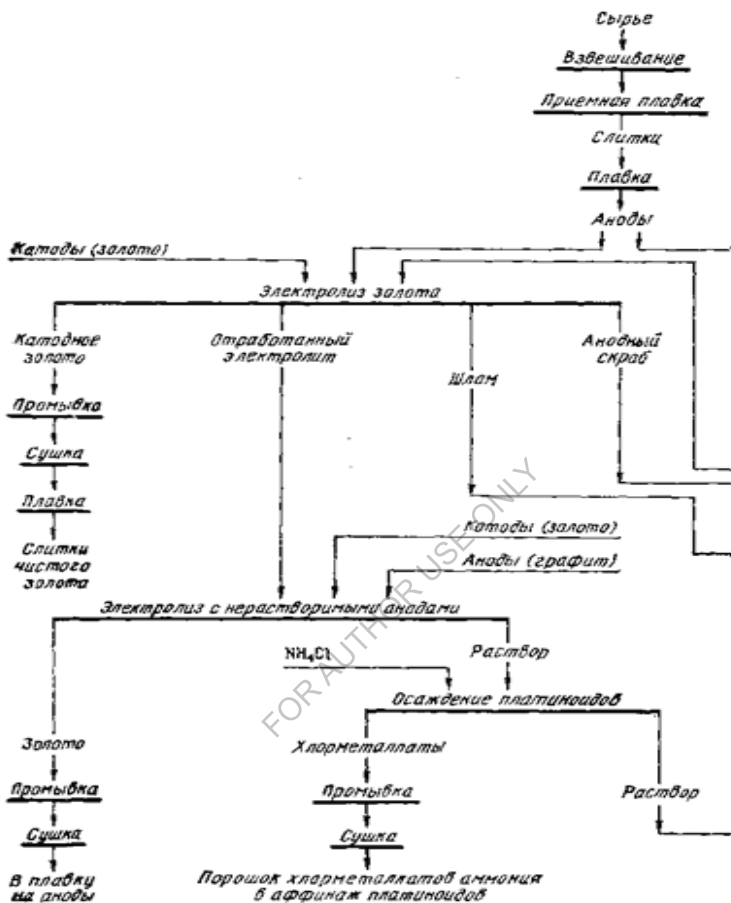


Рис 5.14 Схема переработки отработанных электролитов

Для переработки отработанный электролит заливают в специальные ванны, где электролизом с нерастворимыми анодами из него извлекают большую часть золота. Катодами служат тонкие золотые пластины, аноды изготавливают из графита. Процесс ведут, применяя постоянный ток плотностью 200—500 А/м². Из полученного раствора хлористым аммонием осаждают платину и палладий (о химизме процесса см. гл. XXV), а затем с помощью раствора хлористого железа доосаждают остатки золота. Медь цементируют железом.

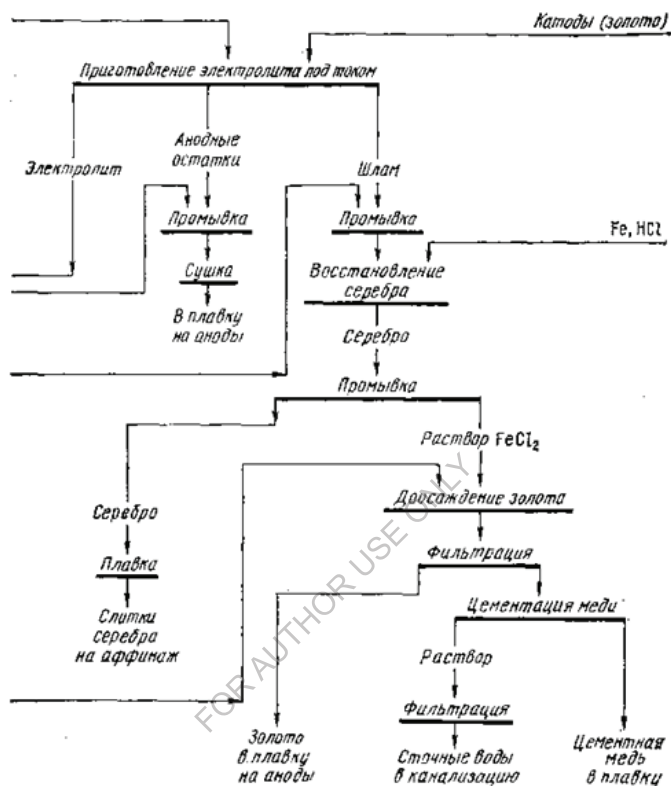


Рис 5.15 Рафинирование золота (анодный скрап)

Возможны и другие методы переработки отработанного электролита, в частности, с применением ионообменных смол.

Свежий электролит готовят электрохимическим растворением относительно чистых сплавов золота, получаемых чаще всего в результате обработки анодного шлама серебряного электролиза. Растворение ведут в специальных ваннах круглой формы (рис. 5.15.), снабженных диафрагмами из пористого фарфора, глины или ионообменной пленки. В диафрагму завешивают 6—8 анодов и заливают соляную кислоту плотностью 1,19, разбавленную водой в отношении 3: 1. По обе стороны от диафрагмы подвешивают катоды— тонкие пластины из золота или графита. В катодное пространство заливают более разбавленную (1:3) соляную кислоту. При

пропускании постоянного тока на аноде растворяется золото, на катоде — восстанавливается водород. Суммарная реакция выражается следующим уравнением:



Процесс ведут с помощью постоянного тока плотностью 800—2000 А/м². Напряжение на ванне для диафрагмы из ионообменной пленки составляет до 4 В, для диафрагмы из глины — до 14 В. Температура электролита 60—90°С.

Полученный раствор содержит 200—300 г/л Au и 45— 80 г/л соляной кислоты. Его разбавляют водой и заливают в ванны основного электролиза. Свежий электролит можно также готовить растворением катодного золота в соляной кислоте при пропускании газообразного хлора.

Общая схема электролитического рафинирования золота показана на рис. 134.

Достоинством процесса электролитического рафинирования золота является не только возможность получения высокочистого металла, удовлетворяющего требованиям современной техники, но и попутное извлечение платиновых металлов, теряемых при аффинаже хлорированием. В ЮАР электролитическому рафинированию подвергают часть золота, прошедшего аффинаж хлорированием. При этом на электролиз направляют предпочтительно те партии золота, в которых содержатся платиновые металлы.

6.4. Кислотные способы аффинажа

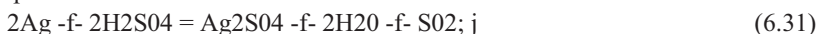
Эти методы заключаются в обработке сплавов благородных металлов различными кислотами, причем примеси и один из благородных металлов переходят в раствор, а второй остается в нерастворимом остатке.

Способ очистки при помощи азотной кислоты основан на избирательном растворении серебра. Для полного разделения металлов необходимо, чтобы содержание серебра в сплаве по меньшей мере в два (а лучше в три) раза превышало содержание золота. При этом условии обработка сплава горячей азотной кислотой позволяет нацело перевести серебро в раствор, а золотого оставить в нерастворимом остатке. Такие примеси, как медь, свинец, платина и палладий, также переходят в раствор. Если в сплаве присутствуют олово, сурьма или мышьяк, то его следует предварительно переплавить с селитрой или подвергнуть купелированию для отделения этих элементов.

Перешедшее в раствор серебро осаждают в виде хлорида, восстанавливают металлическим железом или цинком и переплавляют в слитки. Золотой остаток промывают, сушат и плавят в слитки. Проба золота может быть доведена до 998-й.

Вместо азотной кислоты для растворения сплавов можно использовать концентрированную серную кислоту (способ д'Арсе). Как и в предыдущем методе, количество серебра в исходном сплаве должно быть примерно втрое больше золота, а меди не более 7,5 %. Иначе разварка сплава затрудняется, так как на его поверхности отлагается сульфат меди, мало растворимый в концентрированной серной кислоте. Поэтому же содержание свинца в сплаве не должно превышать 0,25 %. Если благородных металлов содержится больше, то пробу металла предварительно повышают, применяя плавку с селитрой или купелирование.

Гранулированный или отлитый в тонкие пластины сплав загружают в чугунные котлы и заливают концентрированной серной кислотой. При нагревании серебро, медь и другие благородные металлы переходят в раствор:



Золото остается в нерастворимом остатке.

По окончании процесса сернокислый раствор сливают, а оставшийся золотой осадок для окончательной очистки обрабатывают новой порцией концентрированной серной кислоты.

Полученное в результате этих операций золото промывают, сушат и переплавляют в слитки 996—999-й пробы. Из сернокислого раствора, содержащего серебро, медь и небольшое количество других металлов, с помощью металлической меди при нагревании осаждают серебро.

В некоторых случаях для использования свободной серной кислоты из горячих растворов охлаждением выкристаллизовывают сернокислое серебро. Маточный раствор сливают и, добавив свежую кислоту, применяют для разваривания новой порции сплава. Кристаллы сернокислого серебра растворяют в горячей воде и восстанавливают железом. Восстановленное серебро тщательно промывают горячей водой, сушат и плавят в слитки 980—990-й пробы.

Способ очистки при помощи царской водки применим лишь к сплавам, содержащим небольшое количество серебра. Подлежащий очистке гранулированный сплав обрабатывают при нагревании царской водкой. Золото переходит в раствор, образуя золотохлористоводородную кислоту, а серебро в форме хлорида остается в нерастворимом остатке. Из осадка хлористого серебра получают металлическое серебро, пользуясь каким-либо рассмотренным выше способом. Золотосодержащий раствор сливают, выпаривают досуха для удаления азотной кислоты, соли растворяют в воде, полученный раствор отфильтровывают и с помощью восстановителей

(например, щавелевой кислоты или железного купороса) осаждают из него металлическое золото. После промывки золото сплавляют в слитки 998—999-й пробы.

Кислотные методы аффинажа громоздки, дороги и не позволяют получать благородные металлы той степени чистоты, которая необходима для современной промышленности. Из-за этих недостатков кислотные методы в настоящее время применяются ограниченно. Иногда их используют для предварительного разделения благородных металлов перед окончательным аффинажем их электролитическим методом.

ГЛАВА 7. ПРОИЗВОДСТВО ВТОРИЧНОГО ЗОЛОТА И СЕРЕБРА

7.1. Характеристика и способы переработки вторичного сырья содержащих золото и серебро.

Широкое применение золота, серебра и платины в постоянно развивающихся различных областях народного хозяйства требует вовлечения в технологию все большего количества благородных металлов. Это обязывает нас быть предельно экономными в расходовании металлов и использовать все возможности для максимальной реализации ресурсов этих металлов. В настоящее время потребление золота и серебра не перекрывается их добычей, поэтому возрастает роль вторичной металлургии платино-, золото-и серебросодержащих отходов.

Спецификой вторичной металлургии благородных металлов является многообразие физических форм и химических составов отходов, содержащих благородные металлы.

В большинстве случаев отходы изделий из благородных металлов содержат в себе относительно больше благородных металлов, чем руды, из которых добываются первичные золото, серебро, платина. Поэтому такие отходы выгоднее перерабатывать, чем руды. Но даже при переработке отходов с низким содержанием благородных металлов сбор и использование ценных компонентов из них все же рентабельны вследствие их высокой стоимости.

7.1.1. Характеристика вторичного золотосодержащего сырья

Основными поставщиками золотосодержащих материалов являются цветная металлургия, приборостроительная и электронная отрасли промышленности. Все сырье можно разделить на несколько видов:

- золотосодержащие сплавы (50-60% Au);
- выбракованные детали электронной и электротехнической промышленности (от 0,3 до 20% Au). В этих деталях золото присутствует в виде тонкого поверхностного слоя на металлической, пластмассовой, керамической или смешанной (металлокерамика) основе;
- порошкообразные «сыпучие» отходы: зола фарфоровых производств (25-35% Au), шламы золотого электролиза (15-25% Au), отходы шлифовально-полировальных отделений ювелирных производств (5-10% Au).

7.1.2. Характеристика вторичного серебросодержащего сырья

Основными поставщиками серебросодержащего сырья являются фото- и кинопромышленность, химическая, электротехническая и радиопромышленности, зеркальное, часовое и ювелирное производства, лечебные учреждения.

Серебросодержащие отходы фото- и кинопромышленности образуются в процессе изготовления, обработки и порчи светочувствительных материалов или износа кинолент и фотоотпечатков.

На переработку поступают следующие основные виды сырья, содержащие серебро, %: серебро бромистое 35-66; серебро сернистое 45—65; зола кинопромышленности 45—52; зола фотобумаги 1,2—7; зола фотоотпечатков < 0,5.

Отходы химической промышленности поступают в виде отработанных контактных масс (20—80% Ag); отработанных катализаторов (более 80% Ag); шламов (от 60 до 80% Ag); лома серебряной аппаратуры (20-25% Ag).

Образование серебросодержащих отходов в зеркальной промышленности происходит в процессе серебрения зеркал, елочных украшений и т. д. В зеркальном производстве образуются следующие отходы, в которых присутствует Ag, %: зеркальный бой 0,05-0,2; бой елочных украшений 0,2-0,5; лом серебряных кувшинов 10— 25; сукно серебряных столов (в золе) 40-50; шлам серебряных столов 40—60; сернистое серебро, получаемое при осаждении серебра из зеркальных серебряных растворов 40— 60.

В следующих отходах полиграфической промышленности также имеется серебро, %: сернистое серебро 45 - 64; зола фотобумаги и фотоотпечатков 0,4 - 4; зола бумажных фильтров 30 - 60; хлористое серебро - более 50; осадки цементного серебра - более 50.

Отходами ювелирных мастерских и заводов, обрабатывающих благородные металлы, являются соры. Их подразделяют на группы по условиям образования и количеству присутствующего серебра, %: при плавке благородных металлов 0,5 - 7,0; при механической обработке 0,05 - 3,0; при химической и электрохимической обработке серебра 0,05 - 10.

Часовое производство направляет на переработку следующие виды сырья, содержащего Ag, %: серебряные припои - от 15 до 99; серебряные контакты 20 - 80; опилки и стружку — от 10 до 70 и др.

От лечебных учреждений на извлечение серебра поступают, %: зола рентгенопленки и фотоотпечатков — от 0,5 до 50; сернистое серебро 45—65.

Большое количество серебросодержащего сырья (до 30 - 40% Ag) перерабатывается в виде отходов электронной и электротехнической отраслей промышленности: вышедшие из строя серебряно-цинковые и серебряно-кадмиевые аккумуляторы (от 30 до 60%); сплавы - контакты, серебряные припои (от 5 до 99%); металлокерамические композиции 25 - 50.

Все отходы благородных металлов можно разделить на два вида сырья:

1) металлическое — серебросодержащие соры и золы, оксидные соединения серебра, серебро электролизное, серебросодержащие бракованные изделия и детали, бракованные полуфабрикаты в виде слитков, проката, проволоки, заготовок, порошков или их отходы; крупные серебряно-цинковые аккумуляторы, бракованные или вышедшие из строя; малогабаритные серебряно-цинковые аккумуляторы и др.;

2) неметаллическое - бромистое, сернистое, хлористое серебро; шламы фиксажных растворов и шламы зеркального производства; серебросодержащие соры, шлифы, зола кино-, фото- и рентгенопленки; катализаторы серебряно-пемзовые и др.; серебросодержащие шлаки.

Кроме перечисленных отходов на переработку поступают другие виды сырья, резко различающиеся химическими и физическими свойствами.

7.1.3. Опробование сырья

Одинаковые виды отходов могут образоваться на различных предприятиях и в разных количествах, причем масса отходов, поступающих с различных предприятий-поставщиков, может колебаться от нескольких граммов до нескольких тонн. Если при этом учесть необходимость финансовых расчетов завода с поставщиком за находящееся в сырье количество благородных металлов, то становится очевидной особенностью вторичной металлургии благородных металлов, заключающаяся в необходимости опробования всех партий отходов, содержащих ценные компоненты. Опробование выполняют для точного определения количества благородных

металлов в поступившем сырье, чтобы рассчитаться с поставщиком; вести строгий учет и контроль за сохранностью благородных металлов; выбрать наилучший метод обработки.

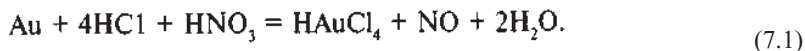
Все сыпучие неметаллические отходы подвергают сушке в электрических печах в течение 3-4 ч для удаления влаги и органических веществ. От высушенного и охлажденного сырья отбирают пробу на механическом пробоотборнике или вручную в зависимости от массы партии. Далее, основную пробу подвергают измельчению, перемешиванию и отбору промежуточной пробы. Промежуточную пробу также измельчают, перемешивают и от нее отбирают три лабораторные пробы - основную, контрольную и арбитражную. На анализ отправляют все основные и до 10% контрольных проб. Арбитражные пробы хранят 6 мес.

Опробование металлических отходов осуществляется методом приемной плавки с последующим «отсверливанием» промежуточных проб в виде стружки. Опробуемый материал вместе с шихтой плавят в тигле, затем разливают расплав и отбирают головную пробу в виде слитка. С поверхности слитков удаляют шлак, который тоже проходит опробование, и отсверливают от головной пробы промежуточную. Из промежуточной пробы отбирают основную, контрольную и арбитражную пробы.

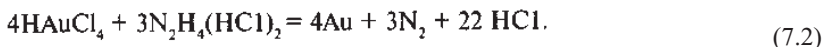
При переработке вторичного золотосодержащего сырья приходится сталкиваться с разнообразием составов, а также со значительными колебаниями содержания золота и серебра. Содержание золота в сырье может изменяться от 1 до 60, а серебра — от 0,1 до 15%. Каждую вновь поступившую партию подвергают опробованию.

В настоящее время существует технология, в соответствии с которой золотосодержащие сплавы направляют на плавку, отходы в виде шлифпорошков — на растворение в царской водке, а отходы в виде деталей - на снятие золота в роданистом или йодистом растворе.

Переработку вторичных золотосодержащих сплавов осуществляют в тигельных индукционных печах, таких же как и при переработке серебра. Так как содержание золота в перерабатываемых сплавах превышает 50%, то требуется небольшое количество флюсов: 10-30% от массы шихты. Флюсами служат кальцинированная сода и кварцевый песок. Материалы загружают в разогретый тигель и повышают температуру до 1200-1250 °С. Выдерживают расплав в течение 0,5—1 ч и гранулируют, вливая медленно в воду. Полученные гранулы промывают и помещают в фарфоровые емкости, в которых растворяют их царской водкой (соотношение азотной и соляной кислот 1 : 4) при нагревании до 80—90 °С и периодическом перемешивании до полного прекращения реакции. Растворение идет по реакции:



Полученный раствор декантируют и отстаивают в течение 4-6 ч для коагуляции AgCl. Осадок AgCl отделяют от раствора фильтрацией, сушат и направляют на плавку, а из осветленного раствора золото можно выделить осаждением солянокислым гидразином или сернокислым закисным железом:



Образовавшийся золотосодержащий шлак промывают горячей деионизированной водой, а потом 10%-ным раствором NH₄OH для отмывки AgCl с образованием растворимого в воде комплекса:

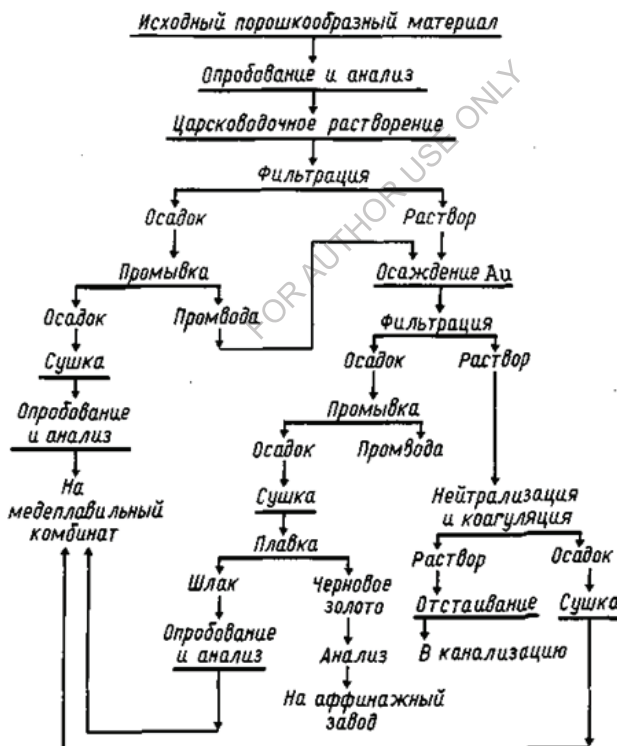
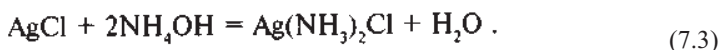
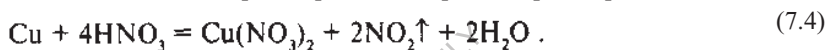


Рис 7.1 Технологическая схема переработки порошкообразных материалов

После этого осадок промывают 5-10%-ным раствором H_2SO_4 для отмывки от железа и меди. Отмывку шлама от серебра, меди и железа проводят дважды. Полученный шлам сушат при 150-200 °С, плавят с селитрой при 1250 °С и разливают в слитки. Слитки направляются на аффинаж электролизом.

Переработка шлифовальных золотосодержащих порошков. Исходные шлифпорошки после опробования загружают в реакторы для растворения золота (рис. V.1). Исходное сырье смачивают водой для предотвращения разбрызгивания, после чего добавляют ра-

створ азотной и соляной кислот при соотношении 1:5. Золото растворяется в течение 3-4 ч при 80-100 °С. По окончании растворения пульпа из реакторов сливается на нутч-фильтр. Отфильтрованный золотосодержащий раствор поступает на осаждение золота солянокислым гидразином ($N_2H_4 \cdot HCl$), содержащим медный порошок, который добавляют к основному восстановителю золота - гидразину - для уменьшения общей кислотности, удаления азотной кислоты и предотвращения обратного растворения золота:



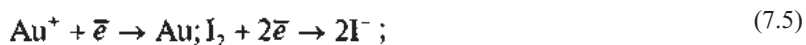
Операции осаждения и последующего отстаивания занимают около 5 ч, после чего пульпу сливают на фарфоровый нутч-фильтр и фильтруют. Осадок после трех—четырёх промывок горячей водой сушат в электропечи при 100—300 °С и направляют на плавку в индукционную печь. После плавки полученные слитки поступают на аффинаж, а шлак — на медеплавильный комбинат.

Переработка изделий из цветных металлов и сплавов, покрытых золотом. В радиотехнической и электронной промышленности образуются отходы изделий из цветных металлов и их сплавов, покрытых золотом. В последние годы в радиотехнической промышленности особенно увеличилось количество отходов, содержащих золото на вольфрамовой или молибденовой основе. Толщина золотых покрытий невелика (0,1-24 мкм), однако содержание золота в них достигает 20%.

Наиболее перспективной переработкой таких отходов является избирательное растворение золотого покрытия. В качестве инертного растворителя к материалу основы могут быть использованы растворы тиомочевины, роданистого аммония или иода.

В последнем случае используют раствор иода в водном растворе йодистого калия. Золото в полийодидном растворе образует комплекс $K[AuI]$ или $K[AuI_2]$. Для снятия золота сырье подвергают электрохимической обработке в полийодидном растворе, содержащем 180—250 г/л KI и 200 г/л I_2 .

Для растворения и извлечения золота из образовавшегося раствора используют реакторы, в которых анодное и катодное пространства разделены с помощью диафрагмы из пористого материала. Наиболее подходящим материалом для диафрагмы служит керамика с пораами величиной 0,0001-0,001 мм при толщине стенок 8 мм. Пористая диафрагма при электролитической обработке полииодидного раствора разделяет продукты электродных реакций



и предотвращает обратное растворение губчатого золота, выделившегося на катоде в травильном растворе. Электроды для электрохимического выделения золота изготавливают из стеклоуглерода. Процесс электролитического выделения золота ведут при напряжении 4-5 В, плотности тока 20-30 А/м² в течение 2-3 ч, расход электроэнергии 0,2-0,4 кВт • ч на 1 г золота. Извлечение золота достигает 99-99,8%.

Обеззолоченные отходы идут на получение цветных металлов. Золотой шлам после фильтрации направляется на плавку, а осветленный раствор католита возвращается в процесс.

7.2. Извлечение золота и серебра из электронного лома

В настоящее время для производства вторичного металла все больше используется комплексный металлолом. В связи со сложностью переработки многокомпонентного лома появилась необходимость разработки новых технологий, позволяющих наряду с основным металлом извлекать и другие металлы, содержащиеся в ломе (Al, Fe, Си, драгоценные металлы, Zn, Mg, нержавеющая сталь и т д) Извлечение и обогащение попутных металлов оказались экономически рентабельными - в результате можно получать более чистые металлы и дополнительные доходы. К трудно-перерабатываемому лому относятся самолеты и их двигатели, электронно-вычислительная аппаратура, бытовая электроаппаратура, различные изделия электротехнической, электронной, автомобильной и машиностроительной промышленности.

Первичная обработка комплексного лома обычно заключается в его дроблении, обеспечивающем разделение металлов и неметаллических

компонентов. Если в составе лома имеются крупногабаритные предметы, необходимо предусмотреть эффективное оборудование для их разрезания на куски, поддающиеся дроблению. Для дробления комплексного лома часто необходимо иметь не одну, а несколько дробилок различных типов, в зависимости от характера обрабатываемого лома.

Таблица 7.1

Содержание металлов в ломе и отходах, кг/т отходов

Металл	Лом миче- ск части ой ТВП (СНГ)	Лом электробы- товых приборов, кабели и др. (Франция)	Электротех нические отходы (Швеция)	Марганцев о- цинковые ГЭ (СНГ)	Серебряно- цинковые ГЭ (СНГ)	Щелочно- марганцевы е ГЭ (Япония)
Железо	500	170-660	500	400-450	360	27
Алюми ний	20-50	20	40	-	-	-
Медь	120	200-400	80-100	150-500	-	1,7
Цинк	0,2	7-8	-	100-115	77	110
Свинец	9-10	11	-	-	-	-
Олово	5-6	20-80	-	-	-	-
Никель	3-5	-	-	-	-	-
Марган ец	-	-	-	200-270	-	370
Кадми й	-	-	-	1-1,5	8	9

Таблица 7.2

Потребление цветных металлов в СНГ и ведущих капиталистических странах*

Металл	СНГ	США	Страны Западной Европы	Япония
	1999 г.	1980 г.	1980 г.	1980 г.
Алюминий	4,0/19,9	4,0/19,9	4,0/19,9	4,0/19,9
Медь	3,3-3,7/14,7	1,9/70	2,7/49	1,3/47
Свинец	0,9-1,2/42,5	1,0/67	1,5/54	0,4/36
Цинк	1,6-1,9/10,4	0,8/37	1,7/16	0,8/32
Олово	-/5,3	0,05/35	0,05/43	0,03/19
Всего	12,5-14,5/18-19	3,2/43	9,7/38	4,1/42

*Числитель - объем потребляемого металла, млн т; знаменатель - доля вторичного металла в этом объеме, %.
нове опыта его эксплуатации.

Технология комплексной переработки такого лома обычно включает в себя:

- демонтаж оборудования и предварительную сортировку лома;
- измельчение и сепарацию лома;
- получение чистых металлов и других продуктов, товаров народного потребления, а также использование полученного вторичного сырья в качестве добавки к первичному сырью.

Лом и отходы производства и потребления продукции радиоэлектронных и электротехнических отраслей промышленности — богатый источник цветных и благородных металлов. Содержание металлов в электронном и электротехническом ломе указано в табл. V.2, из которой видно, что это содержание не ниже, чем содержание этих металлов в руде. В табл. V.3 приведены данные о потреблении цветных металлов, в том числе вторичных.

Особая ценность электронного и электротехнического лома состоит в том, что он является источником благородных металлов (табл. V.4). Об объемах использования благородных металлов в электронике и электротехнике можно судить по следующим цифрам: во второй половине 80-х годов в капиталистических странах в электронике и электротехнике использовалось около 10% золота (до 1200-1400 г/т), платины - 7% (до 190-200 г/т), палладия и

других платиноидов — около 50%, а также значительное количество серебра. Одна из основных целей, преследуемых при переработке многокомпонентного лома, - извлечение из него меди, олова, свинца, цинка, никеля и благородных металлов.

Таблица 7.3

Состав некоторых видов вторичного сырья, содержащего благородные металлы, %

Вторичное сырье	Серебро	Золото	Палладий	Медь	Олово	Другие компоненты
1	2	3	4	5	6	7
Обобщенный компонентный состав смешанного лома электронных приборов	0,18	0,022	0,003	18,6	-	26,2-34,4
Лом электронных систем самолетов (США)	0,18	0,002	0,003	14,1	-	43
Автомобильные радиаторы	-	-	-	73,3	3,7	23 17 10,3
ЭВМ типа IBM (IBM 360, 7094)	2,89- 3,27	0,31- 0,62	0,155	-	-	-
Оборудование средств связи (США)	0,93	0,03	0,03- 0,07	-	-	-
Электронное и связанное оборудование (ФРГ)	1,2	0,16	0,08- 0,04	-	-	-
Электронная машина для обработки данных, Р-300	0,007	0,007	0,012	Нет св.	Нет св.	Нет св.
Элементы с функциями переключения	0,2-4	0,01-0,1	0,005- 0,05	33	4-5	Пластмассы 50
Пневматические контакторы и силовые выключатели	0,36	-	-	Нет св.	Нет св.	Нет св.
Реле	0,2	0,002	0,002	-"	-"	-"
Переключатели программ для моечных машин	0,25	-	-	-"	-"	-"
Предохранители тока большой	0,3	-	—	-"	-"	-"

силы и высокого напряжения						
Печатные платы:						
неукомплектованные	-	0,005-0,02	0,001-0,015	3-8	1-3	Пластмассы 90
укомплектованные	0,03-0,08	0,01-0,25	0,005-0,02	7-15	3-8	"- 50

Продолжение табл. V.4.

1	2	3	4	5	6	7
Штекеры	1-2,5	0,02-0,35	0,5-1,2	50-60	2-4	"- 10
Транзисторные стеклянные изоляторы	0,2-0,3	1-2	-	-	-	-
Алюминиевые рефлекторы	0,01-0,02	-	-	-	-	100
Отходы:						Пластмассы 99
при штамповке пластмасс с покрытиями	0,02-0,2	-	-	-	-	-
при гальванизации	1-15 0,5-5	0,2-1	0,1-1	60-80 60-80	6-8 4-6	-
Вторичное сырье, содержащее благородные металлы:						
зеркальное стекло	0,005-	-	-	-	0,05	Стекло 98
термостекло	0,02	-	-	-	-	То же
позолоченный фарфор	0,04-	0,005-	-	-	-	Фарфор
фотоматериалы	0,06	0,012	-	-	-	(~100)
	- 1,9	-	-	-	-	Органические материалы 80
палладиевые катализаторы	-	-	0,02-1,2	—	—	Al ₂ O ₃ (~100)

Таблица 7.4

Данные о потенциальной опасности промышленных отходов, встречающихся на городских свалках

Отрасль промышленнос ти	Вредные вещества в отходах										
	Мыш ьяк	Кад- мий	Хлорир о- ванные уг- леводор оды	Хр ом	Ме дь	Циан иды	Сви- нец	Рту ть	Разно об- разны е орг. ве- ществ а	Се- лен	Цин к
Горнорудная и метал- лургическая	+	+	-	+	+	+	+	+	-	+	+
Производство красок и красителей	-	+	+		+	+	+	+	+	+	+
Производство пестици- дов	+	-	+	-	-	+	+	+	+	-	+
Электротехниче ская и электронная	-	-	+	-	+	+	+	+	-	+	—
Гальваника и полировка металлов	-	+	-	+	+	+	+	-	—	-	+
Химическая	-		+	+	+	-	—	+	+	-	-
Производство взрывча- тых веществ	+	-	-	-	+	-	+	+	+	-	-
Производство резины и пластмасс	-	-	+	-	-	+	-	+	+	—	—
Производство аккумуляторов	-	+	-	-	-	-	+	+	+	-	+
Фармацевтичес кая	+	—			—	-	-	+	+	—	—
Текстильная	-	-	+		+	-	-	-	+	-	-
Нефтяная и угольная	+	-	+	-	-	-	+	-	-	-	-
Бумажная	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-

Кожевенная	-	-	-	+	-	-	-	-	+	-	-
------------	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

Важным фактором, свидетельствующим о целесообразности переработки сложных отходов, следует считать их вредное экологическое воздействие на окружающую среду. Наличие токсичных веществ в современной продукции в отраслевом срезе показано в табл. V.5.

Сжигание отходов электронной и электротехнической аппаратуры приводит к загрязнению атмосферы дымовыми газами и вредными химическими веществами, содержащими хлористый и фтористый водород, сернистый газ, соединения свинца и цинка, фенол, этилхлоридрат, толуол, которые являются токсичными веществами 2—3 класса опасности.

7.3. Технологии переработки электронного оборудования с комплексным извлечением всех компонентов

Перспективными технологическими схемами переработки многокомпонентного лома являются такие технологии, в которых осуществляется первичная обработка лома механическими методами с целью получения концентратов составляющих компонентов этого лома (черные, цветные, благородные металлы, пластмассы, дерево, стекло). Полученные концентраты должны подвергаться электролизу с селективным выделением благородных металлов, свинца и олова в шлам, меди — на катоде, а цинка, никеля и железа — в раствор. Дальнейшая переработка шлама позволяет получать находящиеся в нем металлы в виде твердых продуктов. Отработанный электролит утилизируется путем его цементации с получением цементного осадка с высоким содержанием никеля, железа, цинкового купороса, пригодного для переработки, и др.

В табл. V.6 приведены сведения о зарубежных фирмах, специализирующихся на переработке электронных и электротехнических отходов.

Таблица 7.5

Технологии и оборудование зарубежных фирм по переработке лома и отходов продукции электронных и электротехнических отраслей

Фирма	Страна	Код технологического процесса
1	2	3
Almeta	Австрия	1, 2
Alpine AG	—«—	1, 2
Muller-Guttenbrunn (Mu-Gu)	—«—	1, 2
Thyssen-Sonnenberg	—«—	1
Boxmag Rapid	Англия	9
Комбинат им.Димитрова	Болгария	3
Hunter & Associal LID	Англия	5
Hrffis Metals	Англия	1, 2
Laursen Maskinfabrik	Дания	2
Eldan Recycling Sისტems A/S	Дания	1, 2
HJ Hansen Odense	—«—	1, 2
Alimpiant	Италия	2
Engitec Imperiantec SPA	—«—	2
TRIA	—«—	8, 9
Vezzani	—«—	7
Biprokabel "Bydgoszez"	Польша	2
Newezal-Бухарест	Румыния	3
Горнорудное Бюро	США	1, 5
Mincie Serap Divisien	—«—	1, 4
Markovits and Fox Inc	—«—	4
Cerro Corporation	—«—	2
Ieno Inc	—«—	2
Ford Motor Co	—«—	2
Air Products & Chemicals	—«—	2, 4
Dutch State Mines	—«—	4
Leddelch Bros-Sweed Milling	—«—	7
Galland Hemning	—«—	7
Granston Machinery CO	—«—	7
Logemann Brothers Company	—«—	7
Lindemann	Германия	1, 2, 5, 6, 7, 8, 9
Scheck	—«—	1

Продолжение табл. V.6.

1	2	3
Heraens	—«—	2, 5
Becker SCOKG	—«—	1, 2, 6, 7, 8, 9
Henschel	—«—	2, 7
Diick	—«—	1
Sigfried Jakob Metallwerke	—«—	1
Dynamit Nobel AG	—«—	2
Amberger Kadinwerke GmSH	—«—	2
Dart Industries Ine	—«—	2
Veб Metallaufbereitung Brandenburg	—«—	1, 2
Eisen und Metall AG	—«—	2
Fritsch	—«—	8
Retsch	—«—	8
S+S Electronic	—«—	1, 4, 9
Cimp	Франция	2, 8
Valmet	—«—	2
Scandinaviar Recicling AB	Швеция	1, 2, 3, 6, 8, 9
Sola	—«—	4, 9
Galika AG	Швейцария	5
Inter Recycling AG	—«—	1, 5
The Electric GOLTD Furakawa	Япония	1, 2
Nissho	—«—	1, 2
Katsuya Nagata and Heizabuvo Ide	—«—	1
Tekony Sanso	—«—	1, 2

*1 — переработка электронного скрапа, 2 — переработка кабелей, 3 — переработка аккумуляторов, 4 — переработка электротехнического оборудования, 5 — извлечение благородных металлов, 6 — ножницы, 7 — прессы, 8 — измельчительные установка, 9 — сепараторы

7.4 Подготовка материала к переработке Группы отходов и схемы их разделения

По своим физическим и химическим свойствам многокомпонентный электронный лом не может направляться в металлургическую плавку без предварительной механической обработки с целью сепарации отдельных компонентов. Механические методы переработки основаны на использовании различных физических

Таблица 7.6

Способы разделения компонентов, входящих в состав лома цветных металлов

FOR AUTHOR USE ONLY

Способ сортировки	Отделение различных составляющих		
	неметаллических включений от металлических	легких металлов от тяжелых	одних тяжелых металлов от других
Сортировка по плотности			
Флотация в аэросредах	x	x	—
Осаждение:			
на гидроотсадочном оборудовании	x	x	—
на аэроотсадочном оборудовании	x	x	—
Сортировка:			
в гидрожелобах	x	—	—
в аэрожелобах, на концентрационных столах	x	—	—
Сепарация:			
гидросепарация	x	—	—
аэросепарация	x	—	—
Сортировка в магнитном поле			
Сепарация в магнитном поле:			
слабом	x	x	x
сильном	—	—	x*1
переменном	x	x	x
магнетогидростатическая	x	x	x
Сортировка в электрическом поле	x	—	—
Флотация	x	—	—
Ручная сортировка	x	x	x
Сортировка по другим механическим свойствам			
Выборочное измельчение с последующим разделением по сортам	x*2		
Сортировка с использованием ударно-отражательного процесса	x	—	—
*1 До последнего времени это относилось только к стружке.			
*2 Часто после предварительного охлаждения лома.			

ния и оборудовании, в котором они осуществляются.

Дробление и измельчение. Эффективность работы различных устройств обогащения тем выше, чем на более мелкие куски раздроблено исходное сырье. Дробление материала осуществляется в специальных аппаратах — дробилках — методами раздавливания, раскалывания, истирания, удара. Крупное дробление электронного лома может осуществляться в молотковых и роторных дробилках.

Грохочение и классификация по крупности. Грохочение производят в аппаратах-грохотах, в которых измельченное сырье проходит через одно или несколько просеивающих поверхностей (решеток). Классифицируют на подрешетный и наарешетный продукты.

Гравитационная сепарация — процесс разделения частиц по плотности, крупности и форме, основанный на различии характера и скорости движения частиц в среде под действием сил тяжести и сопротивления. Гравитационной сепарации обычно подвергается материал крупностью не выше 10 мм.

Воздушная сепарация находит применение для разделения однородного продукта по крупности, для разделения продукта, состоящего из нескольких компонентов по плотности.

Магнитная сепарация представляет собой процесс разделения частиц материала в магнитном поле, основанный на использовании различий в магнитных свойствах этих частиц. Методы магнитной сепарации могут быть использованы для выделения из многокомпонентных отходов железистых, марганцевых, медно-никелевых и вольфрамовых частиц. Сепарируемый материал обычно измельчается до крупности 50 (100) — 0,1 мм. Процесс может осуществляться в жидкой и газообразной средах. Часто магнитную сепарацию осуществляют последовательно в слабом и сильном магнитном поле. В слабом магнитном поле 80—120 кА/м (1000—1500 Э) выделяют черные металлы в свободном виде крупностью до 100 мм и более и цветные металлы с приделками железа. Сильное магнитное поле используется для извлечения из материала железосодержащих бронз и латуней, а также других немагнитных материалов с приделками железа. Эффективность процесса определяется содержанием в бронзе и латуни железа и марганца, количество которых должно обеспечить проявление парамагнитных свойств.

Магнитогидродинамическая сепарация — электромагнитный гравитационный процесс обогащения, в котором разделение частиц по плотности (с учетом магнитной восприимчивости) осуществляется магнитными методами. Разделение материалов осуществляется в ферромагнитной жидкости.

Электрическая сепарация представляет собой процесс разделения частиц материалов в электрическом поле, основанный на различии их электрических

свойств. Лучше всего обогащать этим способом материал крупностью 0,1—2 мм. Разделение осуществляется по таким характеристикам, как электропроводность и диэлектрическая проницаемость. Проводится процесс в воздушной среде.

Электродинамическая сепарация заключается в силовом взаимодействии переменного магнитного поля с вихревыми токами, индуцируемыми в электропроводном теле.

Основная характеристика, по которой осуществляется разделение сырья при ЭДС, — электропроводность частиц сепарируемого материала, обуславливающая различие их силового взаимодействия с магнитным полем.

По конструкции электродинамические сепараторы подразделяют на четыре вида: 1) с вращающимся магнитным полем, 2) с бегущим магнитным полем, 3) с неоднородным переменным магнитным полем, 4) сепараторы, в которых сила взаимодействия возникает при перемещении электропроводных частиц относительно магнитного поля постоянных магнитов чередующейся полярности. Наиболее широкое применение нашла ЭДС в бегущем магнитном поле.

Сепарация по трению, форме, твердости, крупности. Сепарация по трению и форме основана на различии скоростей движения частиц дробленого до крупности — 100—10 мм материала по наклонной плоскости (виброплоскости).

Сепарация по твердости и крупности может осуществляться с использованием грохочения, флотации.

Флотация — процесс обогащения, основанный на избирательной способности измельченных частиц материала, взвешенных в жидкости, прилипать к воздушным пузырькам.

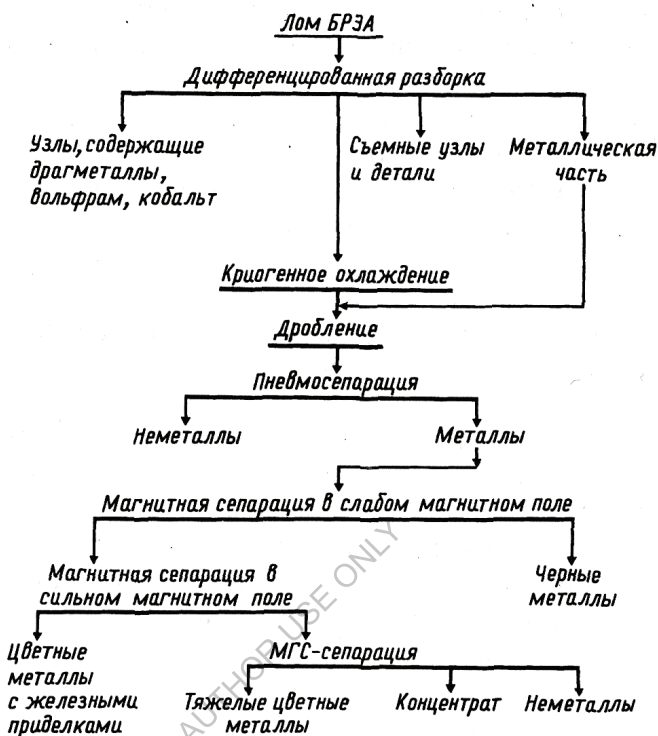


Рис. 7.2 Технологическая схема переработки БРЭА (брак радиоэлектронной аппаратуры)

7.5. Основные направления переработки электронного лома

Ведущими отечественными организациями в области переработки электронного лома являются Минсвязи РФ, НИИГинал-маззолото и некоторые другие.

В Минсвязи разрабатывается технология комплексной переработки лома радиоэлектронной аппаратуры, предусматривающая:

- механические методы измельчения лома и сепарации дробленого лома на компоненты;
- получение вторичного оловянно-свинцового припоя путем нагрева и последующего центрифугирования лома печатных плат;
- получение чистых металлов электролитическими методами;

— переработку стекла, полимерных и деревянных материалов и производство из них товаров народного потребления.

Технология, разрабатываемая в НИИГиналмаззолото, ориен-

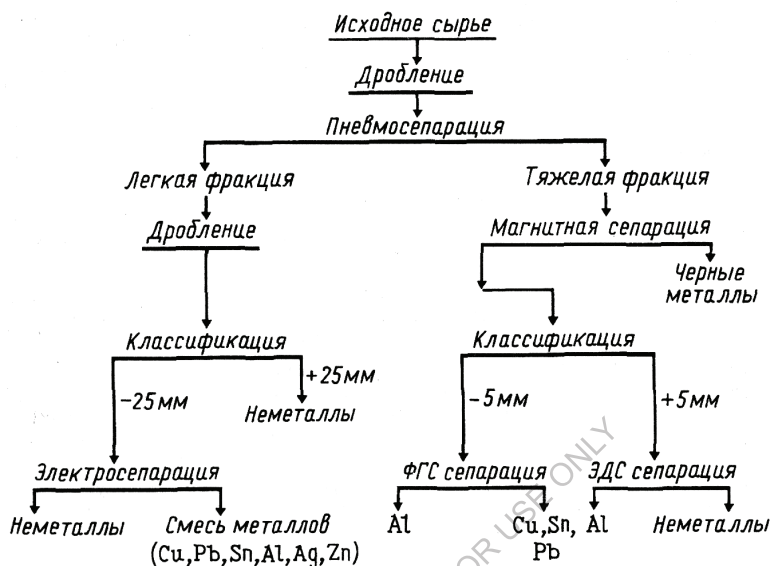


Рис. 7.3 Технологическая схема переработки электронного лома

тирована на получение в основном благородных металлов из элементов и узлов электронного лома, их содержащих. Задач комплексной малоотходной переработки не ставится.

Другой особенностью технологии является широкое использование методов сепарации в жидких средах и некоторых других, характерных для обогащения руд цветных металлов.

ВНИИПвторцветмет специализируется на технологиях переработки отдельных типов лома: печатных плат, электронно-вакуумных приборов, блоков ПТК в телевизорах и др. (рис.V.5 и V.6).

Переработка печатных плат и их ценность как вторичного сырья предопределяются значительным содержанием в них меди, оловянно-свинцового припоя и благородных металлов, в основном серебра. Во ВНИИПвторцветмете разработана технология выделения металлов из печатных плат с применением электростатической сепарации. Предварительно лом дробится на ножевой дробилке ИПР-450 и конусной инерционной дробилке КИД-300. Процесс электросепарации осуществляется для фракции 1—2 мм

Таблица 7.7

Благородные металлы в электронике, связи и приборостроении

Элементы, содержащие благородные металлы, металлы	Применение благородных металлов
<i>Микроэлектроника</i>	
Контакты	Контакты класса металл-полупроводник в интегральных схемах. Используются золото, серебро, сплавы на основе палладия, платины и др.
Токопроводящие системы	Для обеспечения прочности, пластичности, электропроводности и токопроводности широкое применение находят платиновые металлы, которые образуют с полупроводниками—германием и кремнием — соединения с металлическим типом проводимости.
Защитные покрытия и выводы интегральных схем (ИС)	Для защиты от коррозии корпусов ИС и полупроводниковых приборов используют золото, серебро, палладий. Серебряные покрытия широко применяют для повышения электропроводности токонесущих деталей СВЧ приборов.
Припои	Благородные металлы широко используются в оловянно-свинцовых припоях.
Резисторы	Сопrotивления, изготовленные методом толсто-плочной печати с использованием платиновых металлов, имеют малые шумы, небольшой температурный коэффициент сопротивления. Такие сопротивления лежат в основе современных электронных устройств.
<i>Электротехника и связь</i>	
Электрические контакты	Электрические контакты чаще всего изготавливают из серебра, а в наиболее ответственных случаях — из сплавов иридия и платины. Основные типы контактов, содержащих благородные металлы: телефонные реле, номеронабиратели, пусковые устройства термостатов и холодильных устройств, приборы автоматики, радиовибраторы и др.

Потенциометры	Благородные металлы используются при изготовлении проволоки диаметром 0,02—0,12 мм для потенциометров, что позволяет обеспечить стабильное удельное электросопротивление, малый температурный коэффициент сопротивления, хорошую паяемость.
Термопары, термометры	Применение находят платинородиевые термопары, термопары из иридиевых сплавов, термометры сопротивления из платины высокой чистоты. Эти устройства обеспечивают прецизионные измерения температур в широком диапазоне.
Тензодатчики	В качестве чувствительных элементов тензодатчиков используется проволока из сплавов палладия и платины.
Магниты Для микро электродвигателей	Самые мощные магниты изготовляют из сплавов платины и кобальта.
Приборостроение	
Соединения для изготовления упругих	Пружины, подвески, торсионы, растяжки делают из сплавов платина-серебро, платина-никель, золото, платина-иридий. В приборостроении широко используются также термопары, термометры сопротивления, контакты, резисторы, покрытия из благородных металлов, различные припои.

По плотности материал платы с большой степенью достоверности делится на две фракции: смесь металлов и неметаллов (+1,25 мм) и неметаллы (—1,25 мм). Такое разделение может быть осуществлено на грохоте. В свою очередь из фракции неметаллов при дополнительной сепарации на гравитационном сепараторе может быть выделена металлическая фракция и тем самым достигнута высокая степень концентрации получаемых материалов.

Часть (80,26%) оставшегося материала +1,25 мм может быть подвергнута повторному дроблению до крупности —1,25 мм с последующим выделением из него металлов и неметаллов.

7.5. Способы переработки электронного лома за рубежом

Известны четыре основных способа переработки электронного лома: 1) механический, 2) гидрометаллургический, 3) механический в сочетании с гидрометаллургической переработкой концентрата, 4) обжиг с последующей плавкой. При этом известны технологии переработки как смешанного лома, так

и его отдельных узлов (например, печатных плат) и элементов (например, полупроводниковых приборов).

На практике все фирмы, как правило, используют технологию для переработки смешанного лома. Наиболее широкую известность получили технологии и фирмы стран Западной Европы — Германии, Франции, Швеции, Швейцарии и др.

Анализ данных по технологиям зарубежных фирм показывает, что рентабельность всех технологий обеспечивается за счет получения дорогостоящих чистых и благородных металлов.

Для обеспечения стабильности поступления сырья рекомендуется на одном предприятии перерабатывать смешанный промышленный и бытовой, электронный и электротехнический ломы.

Отдельные узлы и элементы радиоэлектронной и электротехнической аппаратуры содержат благородные металлы в количестве, обеспечивающем высокую рентабельность переработки этих узлов и элементов с целью извлечения благородных металлов. Примерный перечень таких узлов и элементов приведен в табл. V.8

Ниже представлены технологии главным образом зарубежных стран. Это объясняется тем, что отечественные технологии пока сложны и малорентабельны.

В большинстве случаев технологии получения благородных металлов сводятся к механическим методам получения чистых металлов на втором этапе. В СНГ наиболее ярким представителем такого подхода является НИИГиналмаззолото.

Разрабатываемый в Гиналмаззолото технологический процесс включает в себя механическое вскрытие, обогащение электронного лома, содержащего благородные металлы, и гидromеталлургическую переработку.

Обогащение предусматривает три степени дробления и сепарацию полученных продуктов с помощью гидроциклонов и методами флотации. Благородные металлы из обогащенного дробленого лома получают электролитическими методами.

Производительность по переработке электронного лома — до 1,5 т/ч.

Однако известны и другие методы получения благородных металлов, например плавкой обогащенного лома (технология фирмы Galika, Швейцария).

Фирма «Schneck» разработала технологию и оборудование для извлечения цветных и благородных металлов из узлов устаревших компьютеров: панелей, печатных плат, соединительных элементов и т.п.

Лом предварительно измельчают в двухвалковой дробилке и с помощью системы транспортно-погрузочных устройств подают в магнитный сепаратор

для выделения железа. Затем обезжелезненный материал направляют в шнек для охлаждения жидким азотом с целью увеличения хрупкости материала и улучшения измельчения в ударно-молотковой дробилке и подают в воздушный сепаратор.

Линия рассчитана на переработку 250 кг/ч лома. Общее потребление мощности 200 кВт, расход азота 0,5—1,522 м³ на 1 кг лома. Материал в шнековом охладителе с помощью азота охлаждается до —190 °С и измельчается в молотковой дробилке до фракции +0—3 мм, что позволяет очень точно разделить смеси на цветные металлы и пластмассу.

Данную технологию можно использовать при переработке лома кабеля с медной жилой для извлечения меди.

Технология американских фирм включает в себя двукратное измельчение лома в молотковой дробилке, воздушную сепарацию, магнитную сепарацию в слабом поле (выделение железа) и в сильном поле (выделение латуни), грохочение, сепарацию в виде вихревых токов и магнитодинамическую сепарацию. Ферромагнитные металлы выделяются с помощью сепаратора, легкая фракция — с помощью воздушной сепарации, а дальнейшая обработка немагнитной фракции с помощью вихревых токов позволяет выделить неметаллы и металлы (рис. V.7, табл. V.9). Продукты передела:

8—10% от всей массы лома — легкая фракция с незначительным количеством меди и благородных металлов;

12—25% — ферромагнитные материалы с преобладанием железа;

15—25% — концентрат меди и благородных металлов, в котором содержится золота до 1,3 кг/т, серебра — 15,8 кг/т; 7—20% — тяжелые металлы; 1—5% — концентрат латуни; 1—5% - высокосортный концентрат алюминия.

Процесс переработки электронного скрапа на установке PRV аппаратно состоит в следующем: молотковая дробилка — 1-я стадия дробления, воздушный классификатор типа «Вауег», магнитный сепаратор «Eriez», грохот (грохочению поддаются раздельно магнитная и немагнитная фракции), валковая дробилка «Ехолоп» (для измельчения надрешетного продукта немагнитной фракции), виброгрохот, промежуточный магнитный сепаратор для надрешетного продукта и электродинамический сепаратор, работающий на принципе вихревых токов.

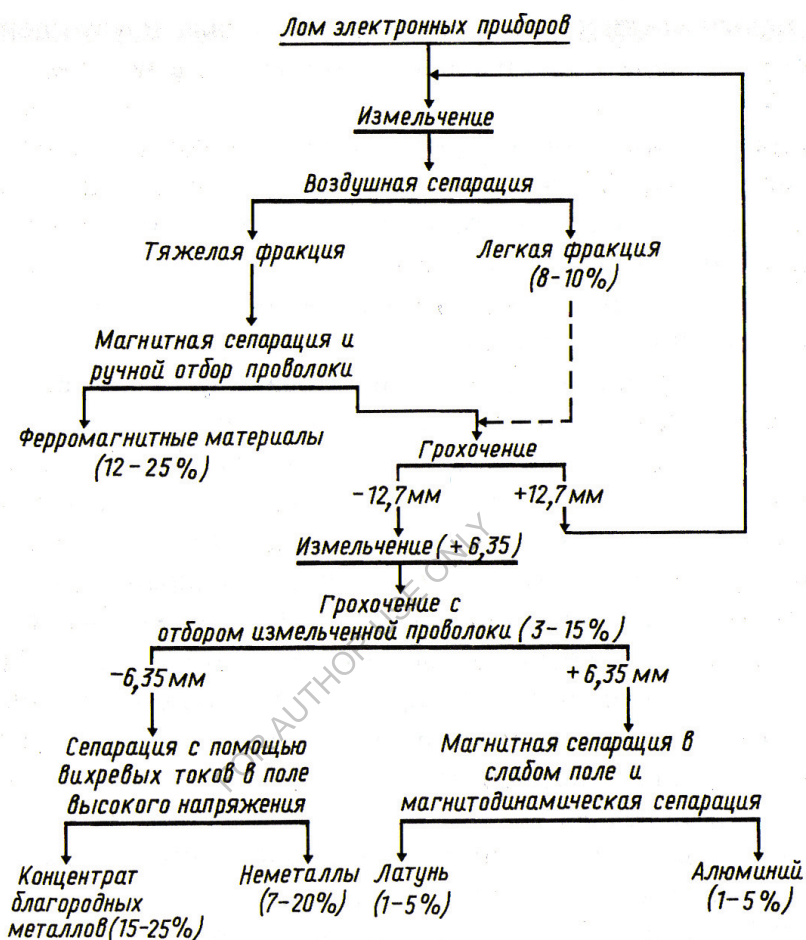


Рис. 7.4 Технологическая схема переработки электронного лома с грохочением

В процессе механической переработки электронного скрапа на линии PRV получают следующие фракции: фракцию на основе черных металлов, алюминиевую смешанную металлическую фракции, концентраты с высоким и низким содержанием благородных металлов, легкую и проволочную.

Технология «Valmet» переработки различного электронного и электротехнического оборудования обычно включает три стадии:

- резку лома автоматическими пресс-ножницами, измельчение и разделение на три фракции (черные металлы, цветные и благородные металлы, неметаллы);
 - разделение цветных и благородных металлов;
 - рафинирование благородных металлов, меди, олова и свинца.
- Технологическая схема механической переработки лома пре-

Таблица 7.8

Технико-экономические показатели производства концентратов

Характеристика	Вариант производства		
	1	2	3
Мощность заводов, т/сут	6	30	60
Капитальные вложения в строительство, тысдолл.	975	1724	2416
Эксплуатационные расходы, долл:			
на 1 т лома	220	65	44
в сутки	1320	1950	2640
Производство концентратов, т/сут:			
Железо	0,7-3,0	3,5-15	7,0-30
медь с благородными металлами	0,9-3,0	4,5-15	9,0-30
Латунь	0,06-0,3	0,18-1,5	0,36-3,0
алюминий	0,06-0,3	0,18-1,5	0,36-3,0

дусматривает отделение электронных схем и элементов от механических узлов и стальных деталей. Разборка лома осуществляется вручную с использованием пневматических и пневмоэлектрических устройств и приспособлений. Степень разборки определяется исходным сырьем и может быть более или менее полной.

Технологические операции по измельчению электронных схем в виде печатных плат и других материалов осуществляют с помощью модернизированного стандартного оборудования, используемого для нарезки и измельчения кабелей и проводов.

Разделение цветных и благородных металлов осуществляют при последующем применении гидрометаллургических методов и получении продуктов с содержанием благородных металлов > 50%. Основные операции гидрометаллургического процесса: выделение методами электролиза или химического осаждения покрытий из золота и серебра, что позволяет извлечь до 70% золота и 90% серебра;

переработка транзисторов, проводников тока с покрытием из благородных металлов путем выделения меди ее растворением в азотной кислоте без растворения других металлов с последующим выделением меди из раствора.

Используемое для гидрометаллургического процесса оборудование представляет собой несколько типов химических реакторов с внутренним покрытием из пластмасс, нержавеющей или «остеклованной» стали, обеспечивающих химическую реакцию при температуре 60—80 °С.

Фирма «Inter Recycling» разработала и изготовила и апробирует экспериментальную установку по дроблению и сепарации компьютерного лома. Утилизируемые компьютеры предварительно разбираются вручную (с применением электрических дрелей, другого инструмента). Отделяются корпус, другие пластмассовые детали, монитор, печатные платы.

Печатные платы с навесными элементами дробятся в роторном измельчителе, затем дробленный продукт проходит магнитную, воздушную и другие виды сепарации. Из лома выделяются медь, никель, алюминий. Вместе с медью выделяются благородные металлы: золото, платина, палладий. Для увеличения производительности ванн применяется постоянная рециркуляция электролита. Пилотная установка компактна, высокомеханизирована, проста в управлении. Производительность установки составляет 5 т в смену.

Фирма также организовала производство по переработке электронного и другого лома общего назначения и содержащего благородные металлы. Предприятие для переработки такого лома представляет собой трехэтажное здание общей площадью около 10 тыс.кв.м. На первом этаже размещено дробильное оборудование, магнитные сепараторы, плавильные печи, другие машины, в том числе подъемно-транспортные; на втором этаже размещено оборудование для электролиза металлов; на третьем этаже — оборудование для аспирации процессов, научно-исследовательские службы, административно-управленческий аппарат. На предприятии работает всего 20 человек.

Программой фирмы предусмотрено ежегодно перерабатывать порядка 40 тыс. т лома, в том числе: 3 тыс. т компьютерного электронного лома, 1 тыс. т гальванических элементов питания, 2 тыс. т катализаторов, 5 тыс. т прецизионных сплавов, 20 тыс. т шламов гальванического производства и др.

Следует отметить, что электронный лом, перерабатываемой фирмой «Inter Recycling», по составу существенно отличается от отечественного радиоэлектронного лома. Так, в 1 т западного компьютерного лома содержится более 700 г золота, а в 1 т лома отечественных телевизоров и другой БРЭА содержится около 30 г золота и более 300 г серебра.

Фирма «Tekony Sanso», специализируясь на технологии переработки малогабаритных двигателей, компьютеров, радиоэлектронного скрапа и пр., большое внимание уделяет процессу дробления, как определяющему эффективность и качество технологии.

Технологический процесс состоит из следующих основных этапов: сортировки, полуручного демонтажа с помощью пневматического инструмента на транспорте, прессования, трехстадийно-го низкотемпературного дробления (дробление +5—25 мм, измельчение +0,3—5 мм, микроизмельчение не более 50 мкм), магнитной и пневмовибросепарации. Фирма также располагает оборудованием для получения чистых материалов из концентратов первичной переработки лома (металл, пластмасса, резина) на основе процесса высокой очистки с повторным циклом. Производительность оборудования 150 кг/ч.

Фирма W. Hunter and Assiates LTD предлагает технологический процесс восстановления благородных металлов из электронного скрапа (производительность линии 1 т/сут), который можно разделить на три основные стадии.

1. Предварительное отделение деталей, содержащих благородные металлы. Эту операцию осуществляют вручную с помощью ножниц гильотинного типа.

2. Сухое отделение и обогащение содержащей благородный металл фракции. Эта стадия процесса полностью автоматизирована и включает серию отдельных операций, направленных на уменьшение размера частиц перерабатываемого материала до —2 мм. Для обогащения фракции, содержащей благородный металл, применяют магнитную сепарацию, воздушную классификацию и вибрационный стенд.

3. Мокрое обогащение на концентрационных столах, направленное на еще большее обогащение фракции, содержащей благородный металл.

После этого используют электрохимические процессы с целью восстановления золота из металлических материалов. Мокрый осадок, возникающий в результате проведения указанного процесса, Из подрешетного продукта методом гравитационной сепарации выделяют тяжелую фракцию, содержащую благородные металлы, а надрешетный продукт подвергают магнитной сепарации. Из магнитной фракции продукта механическим способом выделяют концентрат благородных металлов. Из немагнитной фракции и тяжелой фракции, полученной при гравитационной сепарации, также получают некоторое количество благородных металлов путем их химической обработки и удаления цветных металлов и примесей.

Для получения высококачественного концентрата с содержанием благородных металлов не ниже 95% дополнительно проводят выщелачивание концентратов в неорганической кислоте

По технологии фирмы «Galika» лом, например телевизоров, дробят в молотковой дробилке на фракции до 100 мм. Дробильная

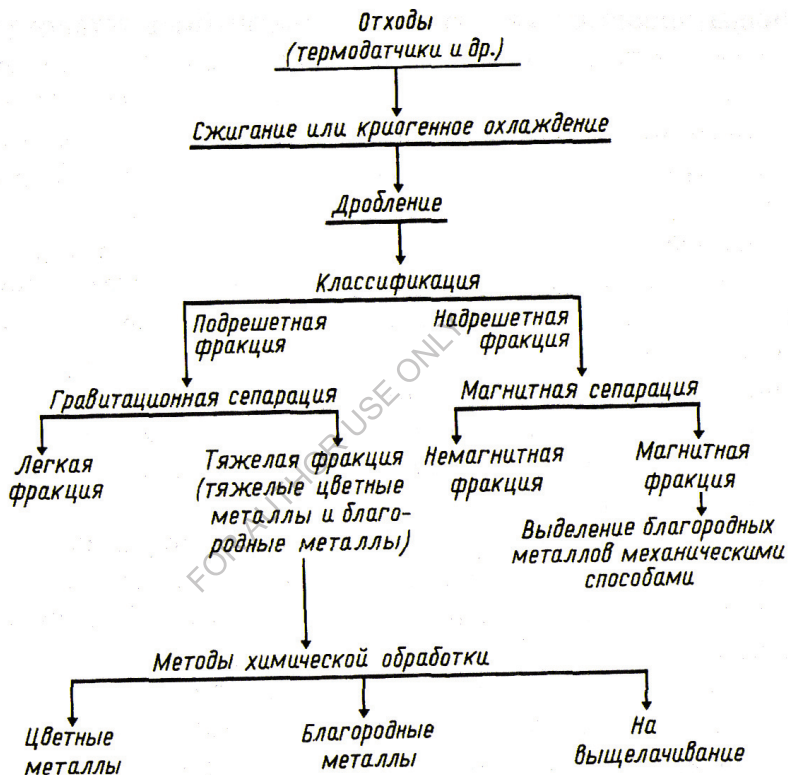


Рис. 7.5 Технологическая схема переработки отходов с криогенным охлаждением и химической обработкой

установка проста по конструкции и может быть установлена на грузовике. Из дробленого продукта выделяется железо с помощью магнитного барабанного сепаратора, а узлы электронных схем и большие куски алюминия отбирают вручную с ленточного транспортера, поставляющего лом в плавильную печь. Плавку осуществляют во вращающейся барабанной печи.

Перед плавкой дно печи заполняют старым стеклом. В результате в процессе плавки расплавленное стекло создает защитный слой над расплавленным металлом, что препятствует испарению благородных металлов.

В процессе плавки содержание меди в печи должно быть определенным, так как медь хорошо связывает благородные металлы. Поэтому необходимо добавлять медьсодержащие отходы, в том числе и провода с изоляцией.

Вследствие того, что в магнитном сепараторе удаляется не все железо, оставшуюся его часть выжигают с использованием жидкого кислорода в процессе плавки. Для этого на 15 т расплавленной плиты требуется 150 кг жидкого кислорода.

В качестве горючего для печи могут использоваться любое, в том числе отработанное, машинное масло и деревянные корпуса телевизоров. Газоочистка осуществляется с применением катализаторов. Отработанная тепловая энергия может использоваться повторно, например для отопления квартир.

Выплавленный металл состоит в основном из меди с примесями благородных металлов. В последующем из него электролитическими методами выделяют сначала медь, затем золото, серебро, платину и палладий.

Шлаки, оставшиеся после плавки, состоят в основном из стекла. Эти шлаки после измельчения могут повторно использоваться в плавке или во вторичной стройиндустрии.

По технологии американских компаний исходное сырье может содержать скрап в виде электродвигателей, генераторов, силовых щитов, реле и других электронных и электротехнических устройств, в которых кроме меди имеются алюминий, органические изоляционные материалы, железосодержащие материалы и в небольших количествах другие металлы, в том числе благородные.

Технология предусматривает криогенное охлаждение, несколько циклов измельчения, воздушной и магнитной сепарации. В качестве, измельчителей в начальных стадиях используют молотковые дробилки, а в последующих стадиях для измельчения ковких материалов — роторные измельчители-грануляторы. Для сепарации практически всех видов получаемых продуктов (металлов и неметаллов) применяют виброгрохоты с воздушным псевдосжижением и концентрационные столы, также в режиме воздушного псевдосжижения (рис. 7.5).

Технология энергоемкая из-за большой степени дробления (до 100 и более раз) и решения сложной проблемы полной сепарации многокомпонентного лома.

По технологии фирмы «Lindemann» гидравлическим фейдером лом загружают в наклонно расположенный загрузочный желоб и направляют в дробилку

(цердиратор-160). Вторая кромка отбойной плиты цердиратора служит для дополнительного дробления крупных кусков лома до размеров, обеспечивающих их прохождение через колосниковую решетку. Недробимые куски лома разгружаются посредством разгрузочного клапана гидравлического действия в обход колосниковой решетки.

Дробленный материал виброконвейером подается на ленточный конвейер, с помощью которого направляется к воздушному сепаратору, где металлы очищаются от неметаллических материалов, после чего поток металлов поступает на барабан электромагнитного сепаратора. Здесь магнитная фракция отделяется в контейнер, а немагнитная попадает на сортировочный конвейер, где раскрытые цветные металлы сортируют вручную, после чего поток цветных металлов направляют на измельчение и ЭДС-сепарацию для разделения по видам металлов. Чистота получаемых металлов 85-90%.

Проблема пылеулавливания технологической линии решена по так называемому принципу двухступенчатого отделения. Во время 1-й ступени отсасываемый воздух, содержащий пыль, предварительно очищается от крупной пыли и отходов в циклоне (методом центробежного отделения). Во время 2-й ступени часть потока предварительно очищенного воздуха проходит в мокрый скруббер Вентури.

Технология предназначена для выделения цветных металлов из лома в гидроциклонах и включает в себя подготовительные операции дробления, магнитной сепарации, грохочения и гидроцик-лонирования. Измельченный материал до крупности —0,7 см, из которого

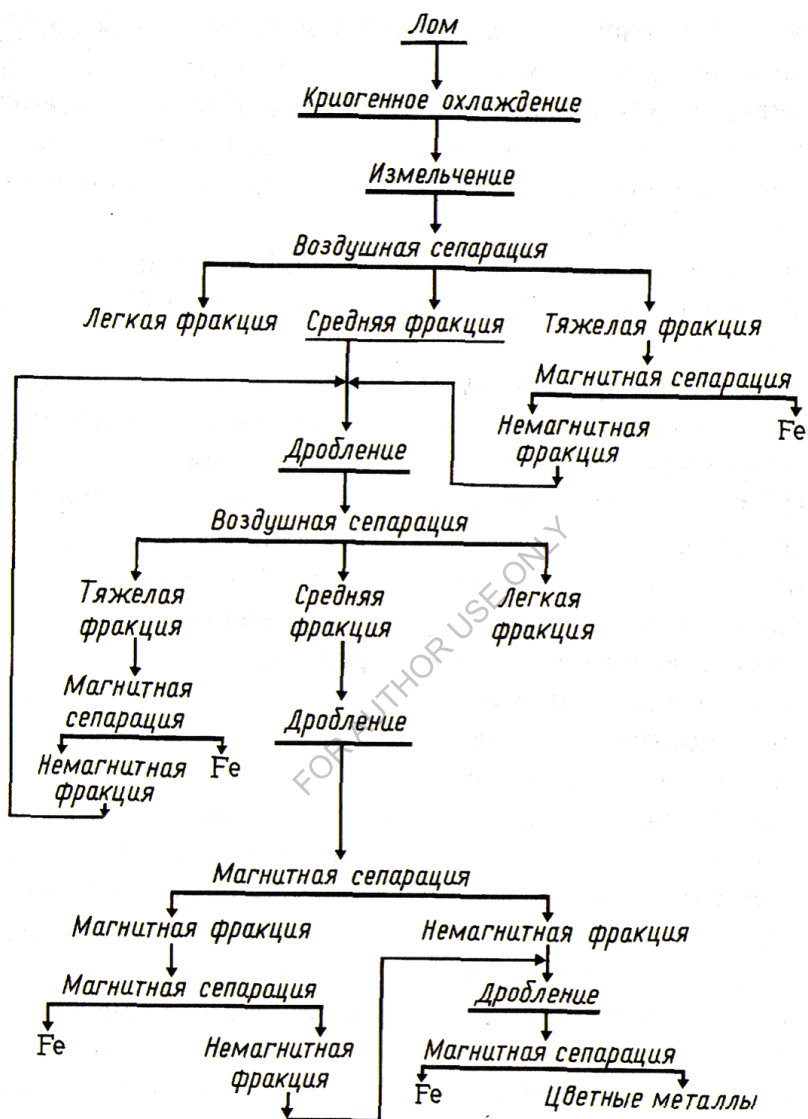


Рис. 7.6 Технологическая схема переработки электронного лома с воздушной и магнитной сепарацией

отделены ферромагнитные металлы, подается на батарею последовательно соединенных гидроциклонов, в которых материал разделяется по плотности с использованием только одной разделяющей среды.

Возможности технологии иллюстрируются на примере переработки автомобильного лома, характеристика которого приведена в табл. 7.9

Таблица 7.9

Характеристика автомобильного лома

Фракция	Плотность, г/см ³	Содержание в ломе, %
Легкая (в основном неметаллы)	<1,78	20
Вторая легкая (легкие металлы и сплавы)	1,78-2,65	23
Средняя (практически только алюминий)	2,65-2,79	14
Тяжелая (медь и медные сплавы)	>3,32	39

Технология экологически чистая. Технологическая жидкость очищается от мелких твердых частиц в специальных концентраторах циклонного типа. При этом полученный концентрат также может рассматриваться как источник многокомпонентных отходов.

GLOSSARI

Абсолютная температура	mutlaq harorat	absolute temperature	Kelvin darajasida ifodalangan O° harorat.
Абсорбат	absorbat	absorbate	absorbatsiya jarayonida absorbentga yutiluvchi modda
Анион	acid	ion	absorbsiya jarayonida absorbatni yutuvchi modda
Абсорбер	Absorber	absorber	absorbsiya jarayonini amalga oshiradigan qurilma
Абсорбция	Absorbsiya	absorption	gazlar aralashmasidagi moddalarning suyuqlikning butun hajmiga yutilishi.
Агент	Agent	agent	sistemaga qo‘shilgan jarayonni maqsadga muvofiq o‘zgartiruvchi modda yoki moddalar aralashmasi
Агрегат	Агрегат	aggregate	1) bir necha texnologik birikmalardan tuzilgan qurilma. 2) mayda zarrachalarning o‘zaro birikib yiriklashgani.
Адиабатический процесс	Адиабатик jarayon	adiabatic process	tashqi muhitdan mutloq ajratilgan sistemada boradigan jarayon
Адсорбент	Shimuvchi	adsorbent	sirti shimish qobiliyatiga ega bo‘lgan sintetik yoki tabiiy qattiq modda (mas: ko‘mir)
Адсорбер	Shimdirgich	Adsorber	shimilish jarayoni o‘tkaziladigan dastgoh
Адсорбция	Shimilish	Adsorption	eritmadagi molekula va ionlarning qattiq jism sirtiga yutilishi
Активатор	Faollantiruvchi	activator	reaksiyaga kirishayotgan moddalarning faolligini oshiruvchi modda
Активация	Faollantirish	activation	moddaning fizik-kimyoviy faolligini oshirish
Абсолютная температура	mutlaq harorat	absolute temperature	kelvin darajasida ifodalangan O° harorat

тура			
абсорбат	absorbat	absorbate	absorbatsiya jarayonida absorbentga yutiluvchi modda
Абсорбент	Absorbent –	absorbent	absorbtsiya jarayonida absorbatni yutuvchi modda
Абсорбер	Absorber	absorber	absorbtsiya jarayonini amalga oshiradigan qurilma
Абсорбция	Absorbtsiya	absorption	gazlar aralashmasidagi moddalarning suyuqlikning butun hajmiga yutilishi
Агрегат	Agregat	aggregate	1) bir necha texnologik birikmalardan tuzilgan qurilma. 2) mayda zarrachalarning o'zaro birikib yiriklashgani.
Анион	Anion	acid ion	elektroledning suvda eriganidan hosil bo'lgan manfiy qutbli mayda zarrachalar (ionlar).
Аниониты	Anionitlar	anionite	o'z anionlarini almashtirish qobiliyatiga ega bo'lgan ion almashtiruvchi modda
Аппарат	Dastgoh	apparatus	jarayonlarni amalga oshirish uchun yasalgan qurilma uskuna.
Ариометр	Areometr	hydrometer	suyuqlikning solishtirma og'irligini o'lchaydigan asbob
Аерация	Aeratsiya	aeration	suyuqliklarni havo bilan to'yintirish
Аерозоль	Aerozol	aerosol	ichida qattiq yoki suyuq zarrachalar muallaq joylashgan gaz muhitli kolloid sistema
Аеросмесь	Havo aralashmasi	aeromixture	qattiq yoki suyuq yonilg'ilarning havo bilan aralashmasi
Бак	Suvdon	tank\ vat	suv yoki boshqa suyuqlik saqlanadigan idish
Бактерия	Bakteriya	bacterium	bo'linish yo'li bilan ko'payuvchi oddiy va bir hujayrali yadrosiz mikroorganizm

Бактериальное выщелачивание	Bakteriyali tanlab eritish	bacterial-leaching	ruda yoki boyitmalardan metallar va ularning tabiiy birikmalarini suvli muhitda bakteriyalar ishtirokida tanlab eritish
Бактериологическое обогащение	Bakteriyali boyitish	bacteriological enrichment	foydali qazilmalarni bakteriyalar ishtirokida boyitish
Водяная баня	Qosqon	water bath	kichik hajmli kimyoviy idishlarni va ularning ichidagi ashyolarni isitish yoki sovutish uchun ishlatiladigan suvli idish
Бассейн	Havza	basin	havo yoki suyuq modda to'plangan joy
Биотехнология	Beotexnologiya	biotechnology	mikroorganizmlar ishtirokida ruda tosh va boyitmalardan metallarni ajratib olish usuli.
Благородные металлы	Nodir metallar	noble metal	oltin, kumush, platina va platinoidlar (palladiy, iridiy, radiy, ruteniy va osmiy) ning texnika va fandagi umumiy nomi. Ularning tashqi ko'rinishi chiroyli va kimyoviy turg'un bo'lganligi uchun shunday nom berilgan.
Ванна	Tos	pool	suyuqlik uchun mo'ljallangan to'rtburchakli yoki yumaloq idish
Вентиляция	SHamollatish	ventilation	bino, xona havosini yaxshilash maqsadida havo almashtirish
Влагосодержащие	Namlik	moisture content	ashyolarning tarkibidagi suvning miqdori
Влагомер	Nam o'lchagich	moisture meter	materialning namligini o'lchash asbobi
Влагопоглощение	Namtortishlik	moisture absorption	materiallar va buyumlarning suvini yutish va o'zida saqlab turish xossasi.
Влагостойкость	Namga chidamlilik	moisture resistant	ashyolarning vaqt davomida nam havoda o'z hususiyatini yo'qotmay turish qobiliyati.
Влажность	Namlik	humidity	ashyodagi suvning miqdori

		dampness	
Внутренняя энергия	Ichki energiya	internal energy	sistemaning ichki holatiga bog'liq bo'lgan energiya
Водоочистка	Suvni tozalash	water treatment	idishga va sanoatda ishlatishga halaqit beradigan moddalarni suvdan chiqarib tashlash jarayoni
Водоподготовка	Suv tayyorlash	water treatment	suvni iste'molchi uchun etadigan miqdorda va talabdagi tozalikda tayyorlab berish jarayoni
Водоснабжение	Suv ta'minoti	water supply	korxonani etarli miqdorda suv bilan ta'minlash ishlari
Восстановитель	Qaytaruvchi	ignition	oksidlanish-qaytarilish reaksiyasida elektron berish qobiliyatiga ega bo'lgan modda
Выход концентрата	Boyitma chiqishi	outlet of concentrate	boyitish jarayoni natijasida chiqqan boyitma massasini dastlabki ashyolar umumiy massasiga nisbati, foizlar hisobida.
Выход (металла) по энергии	Energiya bo'yicha (metallning) chiqishi	power efficiency	elektroliz jarayonida foydali ishga sarflangan energiya miqdorini ko'rsatuvchi kattalik.
Выщелачивание	Tanlab eritish	leaching	ruda va boyitmalardan maxsus sharoitlarda metallarni eritmaga o'tkazish jarayoni
Выпаривание	Bug'lanish	evaporation	moddani qaynash haroratidan yuqori darajada qizdirib ,gaz holatiga o'tkazish
выброс	Otilma	ejection, outburst	suyuq ashyolar ichida gazlarning to'planib qolishi natijasida, ularning otilib chiqish jarayoni
Вскрытие	Yuzani ochish	breac-drown	reaksiyaga kirishayotgan moddani o'rab turgan nojins elementlardan tozalash.
Вязкость	Qovushqoqlik	viscosity	harakatlanayotgan suyuqlik yoki gaz qatlamlarining bir-biriga

			ko'rsatayotgan qarshiligini ifodalovchi kattalik ,qarshilik miqdori molekulalarning o'zaro tortishuv kuchlariga bog'liq
Вяжущие материалы	qovushtiruvchilar	binder	olovbardosh g'ishtlarni tayyorlashda ularning tarkibiga qo'shiladigan organik va anorganik moddalar(mas:ohak,sement,va b.).
Десорбция	Desorbsiya	desorption	yutilgan ionlarni qattiq (yoki suyuq)modda tarkibidan chiqarish.Sorbsiyaga teskari jarayon.
Десорбер	Desorber	desorber	desorbsiya jarayonini amalga oshiruvchi dastgoh
Диаграмма	Diagramma	diagram	taqqoslanayotgan kattaliklar orasidagi bog'lanishlarni yaqqol ko'rsatuvchi chiziqli tasvir.
Диспергирование	Dispirlash	dispersion	suyuqlik muhitida erimaydigan qattiq yoki suyuq moddani hajmda teng taqsimlanishini taqsimlanishini ta'minlash,maydalash
Дисперсность	Disperlik	dispersivity	mayinlik (maydalik) darajasi
Диссоциация	Dissotsiatsiya	dissociation	kimyoviy parchalanish
Добыча	qazilma	mining	konlardan qazib olingan mahsulot
Дымоход	Tutunquvur	smoke stack	pechlardan chiqayotgan gazlarni mo'riga o'tkazib qo'yadigan kanal.
Золи	Zollar	sols	suyuq dispers muhitdagi yuqori derspersli kolloid sistema
Золото	Oltin	gold	nodir metallarga mansub kimyoviy unsur,belgisi Au,t.s.79,at.m.196.967.chiroyli sariq rangli

			metall.E.x.1063 ⁰ S.kislotalarda erimaydi.
Известковая вода	Ohakli suv	limewater	kalsiy asosinig to'yingan eritmasi.
Известковое молоко	Ohak suti	lime milk	ohakli suvdagi suzib yuruvchi so'ndirilgan ohak Ca(OH) ₂ zarrachalari.
Известняк	Ohaktosh	limestone	asosan CaCO ₃ tashkil topgan tog' jinsi.
Известь	ohak	lime	ohaktoshni kuydirish jarayonida olingan mahsulot (CaO).
Извлечение	Ajralish	extraction	texnologiya jarayonlarida dastlabki ashyolardan foydalanish darajasining ko'rsatkichi.ajralayotgan moddaning olingan mahsulotdagi massasi uning dastlabki ashyodagi umumiy massaga nisbati bilan aniqlanadi,foizlar hisobida
Кислота	Kislota	acid	Tarkibida harakatchan vodorod atomlari bo'lgan kimyoviy birikmalar sinfi.
Кислотность	Nordonlik	acidity	Eritmalardagi vodorod ionlarining miqdorini anglatuvchi tushuncha.uning miqdori pH ning qiymati bilan belgilanadi.
Кислотостойкость	Nordonbar doshlik	acid resistance	Buyum va jismlarning nordon muhitda o'z xossalarini saqlab qolish qobiliyati
Лакмус	Lakmus	litmus	Tabiiy ranglanuvchi modda.Muhutning tasnifini aniqlash uchun ishlatiladi.(nordon muhitda ko'karadi,ishqoriy muhitda qizaradi).
Лом	Lom	crow-bar	Ishdan chiqqan mashina,uskuna va boshqalarning metalli bo'lagi.
Люк	Tuynuk	chute	Metallurgiya dastgohlarining ustki qismidan ochilgan eshikli

			teshik.Ulardan dastgoh ichida borayotgan jarayonlarni nazorat qilish uchun foydalaniladi.
Набухание	Bo'kish	swelling	Atrof muhitdan suyuqlik yoki bug'ni yutish hisobiga qattiq jismlar hajmining kengayishi.
Насос	Nasos	pump	Suyuqlik va gazlarni bosim ostida harakatga keltiruvchi gidromashina.
Насыпь	To'kma	Embankment	Sochiluvchan ashyolar (tuproq,qum,ruda) uyumi.
Обезвоживание	Suvsizlantirish	Dehydration	moddadagi erkin bog'lanmagan suvni ajratib chiqarish jarayoni.Bu tindirish,suzish yoki moddani qizdirish yo'li bilan amalga oshiriladi
Обезмеживание	Missizlantirish	Decopperizati on	Metall,qotishma,toshqol va boshqa ashyolardan misni chiqarib olish jarayoni.
Обезуглеро живание	Ko'mirsizlantirish	Decarburizati on	Suyuq metall tarkibidagi uglerodni yo'qotish jarayoni.
Обессеривание	Oltinugurt sizlantirish	desulphurizati on	YUqori haroratda moddalar tarkibidagi oltinugurtni oksidlash yo'li bilan kamaytirish
Осадок	Cho'kma	precipitate	CHO'ktirish jarayonidan olingan qattiq mahsulot.
Осаждение	Cho'ktirish	Precipitation	Suspenziya va emulsiyalardan mayda,qattiq zarralarni og'irlik kuchi ta'sirida ajratish.
Пассиватор	Susaytirgich	passivator	Jarayonning tezligini sekinlashtiruvchi moddalar (asosan oksidlovchila
ПДК (предельно допустимая концентрация)	REK (ruxsat etilgan konsentratsiya)	safeconcentration	Zaharli moddalarning insonga zarar etkazmaydigan konsentratsiyasi.
Радиоактив	Radiofaollik	Radioactivity	Radiy .aktiniy va boshqa unsurlar

-ность			atomlarining o'z-o'zidan emirilib, alfa, beta, gamma nurlar chiqarib, boshqa elementlarga aylanib turish xodisasi.
Растворитель	Erituvchi	solvent	Moddalarni eritish xususiyatiga ega bo'lgan suyuqlik.
Растворение	Eritish	dissolution	Moddani erituvchi ta'siri ostida suyuq holatga keltirish.
Раствор	Eritma	solution	Ikki yoki undan ortiq a'zoldan iborat bir jinsli aralashma. Eritmalar: buferli, ideal, qattiq, qotishma, suyuq, gazli, va h.k. bo'ladi. Eritma va erituvchidan iborat.
Реагент	Reagent	reagent	Kimyoviy reaksiyada ishtirok etuvchi modda.
Реактив	Reaktiv	chemical agent	Laboratoriya, ilmiy tadqiqot tajribalarida ishlatiladigan kimyoviy modda
Реактор	Reaktor	reactor	kimyoviy reaksiyalar o'tkaziladigan dastgoh.
Реакция	Reaksiya	reaction	Moddalar, ion, molekula yoki zarralar o'rtasidagi o'zaro ta'sirlashish jarayoni.
Седиментация	Cho'kish	Sedimentation	Gravitatsion maydon va markazdan qochma kuch yordamida eritmadan qattiq modda zarralarining o'lchamiga qarab qatlam-qatlam bo'lib cho'kishi
Селективное извлечение	Tanlab ajratish	selective extraction	Metallni yoki metall birikmalarini kon mahsulotlaridan tanlab ajratib olish
Селективные реактивы	Saylanma reaktivlar	selective reagent	Ko'p ionlar orasidan bir xil ionlar bilangina reaksiyaga kirishuvchi moddalar
Скважина	Quduq	hole	Suyuq yoki gaz holdagi

			moddalarni er ostidan chiqarib olish uchun mo'ljallangan qurilma.
Смола	Qatron	resin	YUqori polemirli uglevodlar zanjirining fazoviy turidan tashkil topgan, tarkibida ion almashuvi faol guruhlari bo'lgan organik qattiq modda.
Фаза	faza	phase	CHegara sirtlari bilan ajratilgan va tashqi kuch ta'sir qilmaganda o'zining barcha nuqtalarida bir xil fizik xossalarga ega bo'lgan sistema.
Фарфор	Chinni	porcelain	Suyuqlik va gazlarni shimmaydigan, tuproq, qum, kaolinit va dala shpati qorishmasiga shakl berilgandan keyin yuqori haroratda qizdirib olinadigan oq sopol.
Хвосты	Chiqitlar	tailings	Tarkibida metall miqdori kam bo'lgan keraksiz jinslar. Ular chiqindixonalarda saqlanadi. Keyinchalik uni xom ashyo sifatida ishlatish mumkin.
Цветные металлы	Rangli metallar	non-ferrous metal	Temir va uning birikmalaridan boshqa hamma metallarning sanoatdagi umumiy nomi.
Цианирование	Sinillash	Cyanidation	Nodir metallarni sinil eritmasi bilan tanlab eritish jarayoni.
Чан	Chan	precipitator	Katta chuqur to'garak idish. Bo'tanani aralashtirish, tindirish uchun ishlatiladi.
Щелочь	Ishqor	alkali	Suvda yaxshi eriydigan metall gidrooksidi.
Щелочноземельные металлы	Ishqoriy er metall	alkali earth metal	Kalsiy, stronsiy, seziiy, bariy, rodiylarning umumiy nomi.
Щелочные металлы	Ishqoriy metall	alkalimetal	Natriy, litiy, kaliylarning fandagi umumiy nomi.

Эвтектика	Evtektika	eutectic	Ikki yoki undan ortiq moddalarning shunday nisbatdagi aralashmasiki ,uning erish harorati boshqa har qanday nisbatdagi aralashmalarning hamda alohida-alohida komponentlarning erish haroratidan past bo'ladi.
Эквивалент	Teng qiymat	equivalent	(Qarang:Ximicheskiiy ekvevalent).
Экзотермическая реакция	Ekzotermik reaksiya	exothermic reaction	Issiqlik chiqarish bilan boradigan reaksiya.
Экспресс-анализ	Tezkor tahlil	express train	Texnologik jarayonlarni nazorat qilish uchun qo'llaniladigan tadbir va kimyoviy tahlil usullari.
Экстрагенты	Ekstragentlar	extragent	Eritmadagi ion va molekulalar bilan birikma hosil qiluvchi va hosil bo'lgan birikmasi boshqa biror organik suyuqlikda eruvchi organik modda.
Экстрагирование	Ekstraksiyalash	extraction	Eritmadagi ion va molekulani organik fazaga o'tkazish.
Экстрактор	Ekstraktor	extractor	Ekstraksiyalash dastgohi.
Экспериментальный цех	Tajriba sexi	experimental plant	Yangi taklif qilingan texnologik jarayonlarni amalda sinab ko'rish uchun ishlatiladigan dastgohlar o'rnatilgan bino.

Литература:

1. Авдюков В.И. Специальные методы обогащения. Кучное выщелачивание золотосодержащих руд (технология выщелачивания). Алматы: КазНТУ, 1997. Ч. 2. 46 с. Ч. 3. 48 с.
2. Бочаров В.А., Игнаткина В.А. Технология обогащения золотосодержащего сырья. М.: Руда и металлы, 2003. 407 с.
3. Ивановский М.Д., Стрижко Л.С. Metallurgy благородных металлов и проектирование цехов. М.: МИСиС, 1980.-60 с.
4. Котляр Ю.А., Меретуков М.А., Стрижко Л.С. Metallurgy благородных металлов. М.: МИСиС, 2005. Кн. 1. 431 с. Кн. 2.-391 с.
5. Лодейщиков В.В. Извлечение золота из упорных руд и концентратов. М.: Недра, 1968. 203 с.
6. Metallurgy благородных металлов / И.Н. Масленицкий, Л.В. Чугаев., В.Ф. Борбат и др. М.: Metallurgy, 1987. 432 с.
7. Меретуков М.А., Орлов А.М. Metallurgy благородных металлов. Зарубежный опыт. М.: Metallurgy, 1991. 415 с.
8. Плаксин И.Н. Metallurgy благородных металлов. М.: ГНТИ, 1958. 366 с.
9. Стрижко Л.С. Metallurgy золота и серебра. М.: МИСиС, 2001. 333 с.
10. Leaching Gold and Silver Ores With The Plattner and Kiss Processes, by C. H. Aaron and Kerby Jackson, Jan 10, 2015
11. Practical Mining and Gold Processing for the Small Scale Operator, by A. R. C. Matuska, Sep 7, 2012
12. Червоний И.Ф. Цветная metallurgy. Том 2. Metallurgy благородных металлов. Учебное пособие. Запорожье: ЗГИА, 2015 г., 320 с.
13. Санакулов К.С. и др., Кучное выщелачивание золота из многоярусных штабелей. –Т.: ФАН, 2011 г., 304 с.
14. Doniyarov N.A., Voxidov B.R. Nodir metallar metallurgiyasi. Ma'ruza matni, Navoiy: NDKI, 2013 y., 178 bet.
15. Сидельников С.Б. Производство ювелирных изделий из драгоценных металлов и их сплавов. Красноярск: СФУ, 2015 г., 446 с.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА 1. СВОЙСТВА ЗОЛОТА И СЕРЕБРА И БАЗА ИХ СЫРЬЯ	4
1.1. Роль благородных металлов в народном хозяйстве.....	4
1.2. Физико-химические свойства золота и серебра.....	11
1.3. Руды и минералы золота и серебра.....	19
ГЛАВА 2. ПОДГОТОВКА К МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОМУ ПЕРЕДЕЛУ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД.....	25
2.1. Процессы подготовки руд, содержащих золото и серебро к переработке и процессы их обогащения.....	25
2.2. Гравитационный способ извлечения золота из руд.....	31
ГЛАВА 3. МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД	37
3.1. Физико-химические основы процесса цианирования золотосодержащих руд.....	37
3.2. Практика и оборудование процесса цианирования.....	44
3.3. Кучное выщелачивание золотосодержащих руд.....	47
3.4. Влияние минералов железа на процесс цианирования.....	54
3.5. Влияние медных и цинковых соединений на процесс цианирования.....	58
3.6. Влияние соединений сурьмы, мышьяка и ртути на процесс цианирования.....	62
3.7. Факторы приводящие к исчезновению цианидов. Защитные щелочи.....	66
ГЛАВА 4. ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ	70
4.1. Сорбционное выщелачивание золота и серебра с использованием оино- обменных смол	70
4.2. Иониты используемые в сорбционном выщелачивании ...	72
4.3. Основные параметры и технологические схемы процесса сорбционного выщелачивания.....	77
4.4. Оборудование, используемое для сорбционного выщелачивания.....	80
4.5. Десорбция благородных металлов из насыщенных анионитов и их регенерация.....	85
4.6. Извлечение золота и серебра из растворов кислотной тиомочевины	91
4.7. Способы обезвреживания цианистых отходов на золото	

извлекательных заводах.....	100
ГЛАВА 5. ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЗОЛОТА ИЗ УПОРНЫХ РУД.....	105
5.1. Способы извлечения золота из упорных руд и концентратов	105
5.2. Флотационное обогащение золотосодержащих упорных руд.....	112
5.3. Подготовка сульфидных руд к процессу выщелачивания	116
5.4. Извлечение золота и серебра из медных электролитических шламов	120
ГЛАВА 6. АФФИНАЖ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА	129
6.1. Аффинаж золота и серебра, материальный состав шихты и подготовка ее к аффинажу.....	129
6.2. Аффинаж золота и серебра с использованием хлора.....	131
6.3. Электролитическое рафинирование золота.....	134
6.4. Кислотные способы аффинажа.....	156
ГЛАВА 7. ПРОИЗВОДСТВО ВТОРИЧНОГО ЗОЛОТА И СЕРЕБРА.....	158
7.1. Характеристика и способы переработки вторичного сырья содержащих золото и серебро	158
7.2. Извлечение золота и серебра из электронного лома	164
7.3. Технологии переработки электронного оборудования с комплексным извлечением всех компонентов	170
7.4. Подготовка материала к переработке Группы отходов и схемы их разделения	173
7.5. Основные направления переработки электронного лома	177

**БАХРИДДИН ТИЛОВКАБУЛОВИЧ БЕРДИЯРОВ
СОХИБЖОН ТУРДАЛИЕВИЧ МАТКАРИМОВ
САРДОР КАДИРЖОН УГЛИ НОСИРХУЖАЕВ
ШОХРУХ ТОШПУЛАТОВИЧ ХОЖИЕВ**

МЕТАЛЛУРГИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

*Рекомендован в качестве учебника Советом Ташкентского
государственного технического университета*

FOR AUTHOR USE ONLY

**More
Books!**



yes
I want morebooks!

Buy your books fast and straightforward online - at one of world's fastest growing online book stores! Environmentally sound due to Print-on-Demand technologies.

Buy your books online at
www.morebooks.shop

Покупайте Ваши книги быстро и без посредников он-лайн – в одном из самых быстрорастущих книжных он-лайн магазинов! окружающей среде благодаря технологии Печати-на-Заказ.

Покупайте Ваши книги на
www.morebooks.shop



info@omniscryptum.com
www.omniscryptum.com

OMNIScriptum



FOR AUTHOR USE ONLY

Список литературы

1. Hojiyev Sh.T., Berdiyarov B.T. Sulfidli rux boyitmasini Qaynar Qatlam pechida kuydirish jarayonida silikatlar va ferritlar hosil bo'lishining oldini olish chora-tadbirlari // "Fan va Texnika taraqqiyotida intellektual yoshlarning o'rnini" nomli Respublika ilmiy anjumanining ma'ruzalar to'plami, I qism/ Toshkent: ToshDTU, aprel, 2015. 171 – 174 b.
2. Юсупходжаев А.А., Худояров С.Р., Валиев Х.Р., Хожиев Ш.Т., Матмусаев И.К. Взаимодействие компонентов шихты при их нагреве в металлургических печах // Proceedings of the III International Scientific and Practical Conference "Modern Scientific Achievements and Their Practical Application" (October 27 – 28, 2016, Dubai, UAE). Ajman, 2016, № 11(15), Vol. 1, с. 24 – 27.
3. Каримова Т.П., Самадов А.У., Саидова М.С., Юсупходжаев А.А., Хожиев Ш.Т. Разработка эффективной технологии снижения потери меди со шлаками методом автоматизации процесса разлива конвертерных шлаков при сливе // Proceedings of the III International Scientific and Practical Conference "Scientific and Practical Results in 2016. Prospects for their Development" (December 27 – 28, 2016, Abu-Dhabi, UAE). Ajman, 2017, № 1(17), Vol. 1, с. 40 – 43.
4. Юсупходжаев А.А., Мирзажонова С.Б., Хожиев Ш.Т. Повышение комплексности использования сырья при переработке сульфидных медных концентратов // Proceedings of the III International Scientific and Practical Conference "Scientific and Practical Results in 2016. Prospects for their Development" (December 27 – 28, 2016, Abu-Dhabi, UAE). Ajman, 2017, № 1(17), Vol. 1, с. 45 – 48.
5. Yusupkhodjayev A.A., Khojiyev Sh.T. Methods of decreasing of Copper loss with Slag in Smelting Processes // International Academy Journal Web of Scholar. Kiev, March 2017, № 2(11), Vol. 1, P. 5 – 8.
6. Юсупходжаев А.А., Хожиев Ш.Т., Мамиркулов Ж.С. Технология получения металлизированных железных концентратов из низкосортного сырья // Сборник статей победителей IX Международной научно-практической конференции "World Science: Problems and Innovations", состоявшейся 30 апреля 2017 г. в г. Пенза. // МЦНС «Наука и Просвещение», г. Пенза, 2017, Часть 1, № 176. С. 152 – 156.
7. Юсупходжаев А.А., Хожиев Ш.Т., Эргашев С.Ш. Ресурсосберегающие технологии в металлургии меди // Сборник статей победителей IX Международной научно-практической конференции "World Science: Problems and Innovations", состоявшейся 30 апреля 2017 г. в г. Пенза. // МЦНС «Наука и Просвещение», г. Пенза, 2017, Часть 1, № 176. С. 157 – 160.
8. Yusupkhodjayev A.A., Khojiyev Sh.T., Mamirkulov J.S. The analysis of physic chemical properties of metallurgical molten slags // Сборник статей Международной научно-практической конференции "Управление социально-экономическими системами: теория, методология, практика",

- состоявшейся 15 июня 2017 г. в г. Пенза. // МЦНС «Наука и Просвещение», г. Пенза, 2017, Часть 1, № 190. С. 12 – 15.
9. Yusupkhodjayev A.A., Khojiev Sh.T., Kimsanboeva G.A. The analysis of the arch of service of autogenous smelting furnaces during processing of copper sulfide concentrates// Сборник статей Международной научно-практической конференции “Управление социально-экономическими системами: теория, методология, практика”, состоявшейся 15 июня 2017 г. в г. Пенза. // МЦНС «Наука и Просвещение», г. Пенза, 2017, Часть 1, № 190. С. 16 – 18.
 10. Yusupkhodjayev A.A., Khojiev Sh.T., Mirzajanova S.B. Usage of reducing-sulfidizing agents in copper-bearing slags depletion// Сборник статей Международной научно-практической конференции “Управление социально-экономическими системами: теория, методология, практика”, состоявшейся 15 июня 2017 г. в г. Пенза. // МЦНС «Наука и Просвещение», г. Пенза, 2017, Часть 1, № 190. С. 19 –21.
 11. Yusupkhodjayev A.A., Khojiev Sh.T., Usarov J. Reasons of copper loss with slag // Сборник статей Международной научно-практической конференции “Управление социально-экономическими системами: теория, методология, практика”, состоявшейся 15 июня 2017 г. в г. Пенза // МЦНС «Наука и Просвещение», г. Пенза, 2017, Часть 1, № 190. С.22 – 23.
 12. Yusupkhodjayev A.A., Khojiev Sh.T., Nodirov V.K. Modern state of technology of copper extraction// Сборник статей победителей VIII Международной научно-практической конференции “Современная экономика: актуальные вопросы, достижения и инновации”, состоявшейся 20 июня 2017 г. в г. Пенза. // МЦНС «Наука и Просвещение», г. Пенза, 2017, Часть 2, № 191. С.59 –61.
 13. Yakubov M.M., Yusupkhodjayev A.A., Hojiyev Sh.T. Eritish jarayonida misning shlak bilan isrofini kamaytirish yo'llari // Kompozitsion materiallar. 2017, №1. 18 – 19 b.
 14. Yusupkhodjayev A.A., Khojiev Sh.T., Kimsanboeva G.A. Studying of the clinker coating formed on internal the laying of the oxygen-torch furnace at fusion of sulphidic copper concentrates // Сборник статей XIII Международной научно-практической конференции “European research”, состоявшейся 7 декабря 2017 г. в г. Пенза. // МЦНС «Наука и Просвещение», г. Пенза, 2017, Часть 1, № 248. С. 62 – 65.
 15. Samadov A.U., Khojiev Sh.T., Buzurkhanova F.S., Ruziev Z.N. Perspective method of smelting low-sulfur copper concentrates // Научные достижения и открытия современной молодёжи: сборник статей III Международной научно-практической конференции. – Пенза: МЦНС “Наука и Просвещение”. – 2018. С. 38 – 41.
 16. Khojiev Sh.T., Ruziev Z.N., Ochildiev K.T. The development of non-waste technology in mining and metallurgical productions // Сборник статей II Международной научно-практической конференции “Advanced Science”,

- состоявшейся 17 января 2018 г. в г. Пенза. // МЦНС «Наука и Просвещение», г. Пенза, 2018, Часть 1, № 268. С. 68 – 71.
17. Yakubov M.M., Khojiev Sh.T., Yavkochiva D.O. Studying of laws of smelting processes of sulfide concentrates // European Scientific Conference: сборник статей XII Международной научно-практической конференции. В 2 ч. Ч. 1. – Пенза: МЦНС “Наука и Просвещение”. – 2018. С. 91 – 93.
 18. Юсупходжаев А.А., Хожиев Ш.Т., Исмаилов Ж.Б. Изучение свойства шлаков медеплавильных заводов // Высокие технологии, наука и образование: Актуальные вопросы, достижения и инновации: сборник статей II Международной научно-практической конференции. – Пенза: МЦНС “Наука и Просвещение”. – 2018. С. 28 – 30.
 19. Хожиев Ш.Т., Очилдиев К.Т., Хотамкулов В.Х. Переработка медно-алюмосиликатных руд // Наука и инновации в XXI веке: Актуальные вопросы, открытия и достижения: сборник статей XI Международной научно-практической конференции. В 3 ч. Ч. 1. – Пенза: МЦНС “Наука и Просвещение”. – 2018. С. 142 – 144.
 20. Валиев Х.Р., Хожиев Ш.Т., Файзиева Д.К. Исследование селективного извлечения металлов из титаномагнетитовых руд // Наука и инновации в XXI веке: Актуальные вопросы, открытия и достижения: сборник статей XI Международной научно-практической конференции. В 3 ч. Ч. 1. – Пенза: МЦНС “Наука и Просвещение”. – 2018. С. 145 – 147.
 21. Yusupkhodjaev A.A., Khojiev Sh.T., Ismailov J.B. Recycling of slag from copper production // Инновационные процессы в науке и образовании: сборник статей Международной научно-практической конференции. В 3 ч. Ч. 1. – Пенза: МЦНС “Наука и Просвещение”. – 2019. С. 51 – 53.
 22. Yusupkhodjaev A.A., Khojiev Sh.T., Valiev X.R., Saidova M.S., Omonkhonov O.X. Application of Physical and Chemical Methods for Processing Slags of Copper Production // International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology. Vol. 6, Issue 1, January 2019. pp. 7957 – 7963.
 23. Khojiev Sh.T. Pyrometallurgical Processing of Copper Slags into the Metallurgical Ladle // International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology. Vol. 6, Issue 2, February 2019. pp. 8094 – 8099.
 24. Юсупходжаев А.А., Хожиев Ш.Т., Абдукаримова Ф.У., Толибова Х.Г. Плавка в жидкой ванне освоена на медеплавильном заводе Алмалыкского горно-металлургического комбината // Наука и инновации в XXI веке: Актуальные вопросы, открытия и достижения: сборник статей XII Международной научно-практической конференции. – Пенза: МЦНС “Наука и Просвещение”. – 2019. С. 71 – 73.
 25. Юсупходжаев А.А., Хожиев Ш.Т., Толибова Х.Г., Абдукаримова Ф.У. Комплексная переработка тонкого пыли медеплавильного производства // Наука и инновации в XXI веке: Актуальные вопросы, открытия и достижения: сборник статей XII Международной научно-практической

- конференции. – Пенза: МЦНС “Наука и Просвещение”. – 2019. С. 74 – 76.
26. Khojiev Sh.T., Irsaliyeva D.B., Muhammadiev Sh.A., Ergasheva M.S. Method for recycling of converter slags into the metallurgical ladle // Современная наука: Актуальные вопросы, достижения и инновации: сборник статей VI Международной научно-практической конференции. – Пенза: МЦНС “Наука и Просвещение”. – 2019. С. 56 – 58.
27. Yusupkhodjaev A.A., Khojiev Sh.T., Abdikarimova F.O’., Tolibova X.G’. Method for pyrometallurgical processing of copper casting slags // Современные технологии: Актуальные вопросы, достижения и инновации: сборник статей XXVII Международной научно-практической конференции. – Пенза: МЦНС “Наука и Просвещение”. – 2019. С. 62 – 64.
28. Khojiev Sh.T., Tolibova X.G’., Abdikarimova F.O’., Rakhmatalliev Sh.A. Solubility of copper and cobalt in iron-silicate slags // Современные технологии: Актуальные вопросы, достижения и инновации: сборник статей XXVII Международной научно-практической конференции. – Пенза: МЦНС “Наука и Просвещение”. – 2019. С. 65 – 67.
29. Yusupkhodjaev A.A., Khojiev Sh.T., Suyunova M.N., Babaev B.S. Mechanical and physico-chemical copper losses in slags // Современные технологии: Актуальные вопросы, достижения и инновации: сборник статей XXVII Международной научно-практической конференции. – Пенза: МЦНС “Наука и Просвещение”. – 2019. С. 68 – 70.
30. Khojiev Sh.T., Suyunova M.N., Babaev B.S., Yavkochiva D.O. Recycling of copper slags with local reductants // Современные технологии: Актуальные вопросы, достижения и инновации: сборник статей XXVII Международной научно-практической конференции. – Пенза: МЦНС “Наука и Просвещение”. – 2019. С. 71 – 73.
31. Сафаров А.Х., Хожиев Ш.Т. Разработка безотходной технологии производства золота // “Fan va Texnika taraqqiyotida intellektual yoshlarning o’rni” nomli Respublika ilmiy-texnikaviy anjumanining ma’ruzalar to’plami / Toshkent: ToshDTU, aprel, 2019. 440 – 442 b.
32. Абдикаримова Ф.У., Хожиев Ш.Т. Способ переработки медных шлаков // “Fan va Texnika taraqqiyotida intellektual yoshlarning o’rni” nomli Respublika ilmiy-texnikaviy anjumanining ma’ruzalar to’plami / Toshkent: ToshDTU, aprel, 2019. 535 – 537 b.
33. Сафаров А.Х., Хожиев Ш.Т. Разработка безотходной технологии производства золота // Международный научный журнал “Молодой Учёный”, № 17 (255), часть I. -Казань: издательства «Молодой ученый», 2019. С. 47 – 49.
34. Khojiev Sh. T., Safarov A. X., Mashokirov A. A., Imomberdiyev S. F., Khusanov S. U., Umarov B. O. New method for recycling of copper melting slags// Международный научный журнал “Молодой Учёный”, № 18 (256), часть II. -Казань: издательства «Молодой ученый», 2019. С. 133 – 135.

35. Abjalova H.T., Hojiyev Sh.T. Metallning shlak bilan isrofi va uni kamaytirish yo'llari // akademik T.M. Mirkomilovning 80 yilligiga bag'ishlangan universitet miqyosidagi talaba va yosh olimlarning ilmiy tadqiqot ishlarida "Innovatsion g'oyalar va texnologiyalar" mavzusidagi ilmiy-amaliy anjumanining ma'ruzalar to'plami / Toshkent: ToshDTU, 17-18- may, 2019. 95 – 97 b.
36. Юсупходжаев А.А., Хожиев Ш.Т., Хайруллаев П.Х., Муталибханов М.С. Исследование влияния температуры и содержания меди на плотность медеплавильных шлаков // Monografia Pokonferencyjna "Science, Research, Development": Technics and technology. – Warszawa: "Diamond trading tour". – 2019. С. 6 – 9.
37. Yusupkhodjaev A.A., Khojiev Sh.T., Berdiyarov B.T., Yavkochiva D.O., Ismailov J.B. Technology of Processing Slags of Copper Production using Local Secondary Technogenic Formations// International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering, Volume-9, Issue-1, November 2019. P. 5461 – 5472.
38. Хожиев Ш.Т., Нусратуллаев Х.К., Акрамов У.А., Ирсалиева Д.Б., Мирсаотов С.У. Минералогический анализ шлаков медеплавильного завода Алмалыкского горно-металлургического комбината// "Студенческий вестник": научный журнал, № 43(93). Часть 5. Москва, Изд. «Интернаука», Ноябрь 2019. С. 62 – 64.
39. Хожиев Ш.Т., Зайниддинов Н.Ш., Мирсаотов С.У., Ирсалиева Д.Б., Мамараимов С.С., Муносибов Ш. Термогравитационное обеднение шлаков медного производства // "Студенческий вестник": научный журнал, № 43(93). Часть 5. Москва, Изд. «Интернаука», Ноябрь 2019. С. 65 – 68.
40. Хожиев Ш.Т., Эркинов А.А., Абжалова Х.Т., Мирсаотов С.У., Мамараимов С.С. Использование металлургических техногенных отходов в качестве сырья // "Студенческий вестник": научный журнал, № 43(93). Часть 5. Москва, Изд. «Интернаука», Ноябрь 2019. С. 69 – 71.
41. Khojiev Sh.T., Yusupkhodjaev A.A., Aribjonova D.Y., Beknazarova G.B., Abdullaev D.N. Depletion of Slag from Almalyk Copper Plant with Aluminum Containing Waste // International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering, Volume-9, Issue-2, December 2019. P. 2831 – 2837. DOI: 10.35940/ijitee.B7200.129219
42. Hojiyev Sh.T., Norqobilov Y.F., Raxmataliyev Sh.A., Suyunova M.N. Yosh metallurg [Matn]: savol-javoblar, qiziqarli ma'lumotlar va metallar ishlab chiqarish texnologik jarayonlari. – Toshkent: "Tafakkur" nashriyoti, 2019. - 140 b. ISBN 978-9943-24-273-9
43. Yusupxodjayev A.A., Mirzajonova S.B., Hojiyev Sh.T. Pirometallurgiya jarayonlari nazariyasi [Matn]: darslik. – Toshkent: "Tafakkur" nashriyoti, 2020. – 300 b. ISBN 978-9943-24-295-1
44. Хожиев Ш.Т., Исмаилов Ж.Б., Очилдиев К.Т., Шукуров М.С., Махмудова О.О. Анализ возможных химических реакций при обеднении

- медных шлаков // “Студенческий вестник”: научный журнал, № 6(104). Часть 4. Москва, Изд. «Интернаука», Февраль 2020 г. С. 38 – 41.
45. Khojiev Sh.T., Abjalova H.T., Erkinov A.A., Nurmatov M.N. Study of methods for preventing copper loss with slags // “Студенческий вестник”: научный журнал, № 6(104). Часть 4. Москва, Изд. «Интернаука», Февраль 2020 г. С. 71 – 74.
46. Khojiev Sh.T., Erkinov A.A., Abjalova H.T., Abdikarimov M.Z. Improvement of the hydrodynamic model of the bubbling depletion of slag in the ladle // “Студенческий вестник”: научный журнал, № 6(104). Часть 4. Москва, Изд. «Интернаука», Февраль 2020 г. С. 75 – 77.
47. Raxmataliyev Sh.A., Hojiyev Sh.T. Xo’jalik chiqindilaridan toza kumushni ajratib olish usullari // *Texnika yulduzlari*, № 1, Toshkent: “ToshDTU”, Mart, 2019. 104 – 107 b.
48. Юсупходжаев А.А., Бердияров Б.Т., Хожиев Ш.Т., Исмоилов Ж.Б. Технология повышения комплексности использования стратегически важного сырья в цветной металлургии Узбекистана // *Научно-практический журнал «Безопасность технических и социальных систем»*, № 1, Ташкент, Изд. «ТашГТУ», Декабрь, 2019. С. 12 – 21.
49. Yusupходjayeв A.A., Hojiyev Sh.T., Ochildiyev Q.T. *Gidrometallurgiya jarayonlari nazariyasi: amaliy mashg’ulotlar uchun uslubiy ko’rsatmalar.* – Toshkent: ToshDTU, 2020. -132 b.
50. Yusupходjayeв A.A., Hojiyev Sh.T., Ochildiyev Q.T. *Gidrometallurgiya jarayonlari nazariyasi: laboratoriya ishlari uchun uslubiy ko’rsatmalar.* – Toshkent: ToshDTU, 2020. -36 b.
51. Abjalova Kh.T., Khojiev Sh.T. Intensification of the process of depletion the converter slag // *Texnika yulduzlari*, № 4, Toshkent: “ToshDTU”, Dekabr, 2019. 59 – 63 b.
52. Абжалова Х.Т., Хожиев Ш.Т. Обеднение шлаков кислородно-факельной печи Алмалыкского медного завода // *Texnika yulduzlari*, № 4, Toshkent: “ToshDTU”, Dekabr, 2019. 53 – 58 b.
53. Юсупходжаев А.А., Хожиев Ш.Т., Сайназаров А.М., Курбанов Б.Т. Современное состояние и перспективы развития автогенных процессов переработки сульфидных медных концентратов // *Инновационное развитие науки и образования: сборник статей X Международной научно-практической конференции, Состоявшейся 10 марта 2020 г. в г. Пенза.* – Пенза: МЦНС “Наука и Просвещение”. – 2020. С. 20 – 24.
54. Matkarimov S.T., Yusupходjayeв A.A., Khojiev Sh.T., Berdiyarov B.T., Matkarimov Z.T. Technology for the Complex Recycling Slags of Copper Production // *Journal of Critical Reviews*, Volume 7, Issue 5, April 2020. P. 214 – 220. <http://dx.doi.org/10.31838/jcr.07.05.38>
55. Юсупходжаев А.А., Хожиев Ш.Т., Мирзажоннова С.Б. Анализ состояния системы в металлургии. Монография // Beau Bassin (Mauritius): LAP LAMBERT Academic Publishing, 2020. P. 189. ISBN 978-620-2-52763-7
56. Khojiev Sh. *Modern Scientific Researches in Metallurgy: from Theory to Practice: monograph* // Shokhrukh Khojiev (Ed.). - Beau Bassin (Mauritius):

LAP LAMBERT Academic Publishing, 2020. P. 154. ISBN 978-613-9-47121-8

57. Hojiyev Sh.T., Mirsaotov S.U. Oltin ishlab chiqarishda eritmani zararli unsurlardan tozalash usullari // “Ilm-fan taraqqiyotida zamonaviy metodlarning qo‘llanilishi” mavzusidagi ilmiy onlayn konferensiya to‘plami, Toshkent, 27-iyun, 2020. 442 – 446 b.
58. Khojiev Sh.T., Kadirov N.A., Obidov B.M. Development of Alternative Fuel Production Technology by Recycling Polyethylene Bags up to 40 Microns Thick // Proceedings of an international scientific and technical online conference on “Challenges and Prospects Innovative Technics and Technologies in the Security Sphere Environment”, Tashkent, September 17-19, 2020. P. 274 – 276.
59. Khojiev Sh.T. Improving Environmental Protection as a Result of Non-ferrous Metallurgy Industry Waste Recycling // Proceedings of an international scientific and technical online conference on “Challenges and Prospects Innovative Technics and Technologies in the Security Sphere Environment”, Tashkent, September 17-19, 2020. P. 278 – 280.
60. Хожиев Ш.Т. Разработка эффективной технологии извлечения меди из конверторных шлаков // Journal of Advances in Engineering Technology, Vol.1(1), Sept, 2020. P. 50 – 56.
61. Khojiev Sh.T., Yusupkhodjaev A.A., Rakhmonaliev M., Imomnazarov O.O’. Research for Reduction of Magnetite after Converting // Kompozitsion materiallar, 2019, №4. P. 54 – 55.
62. Hojiyev Sh.T., Mirsaotov S.U. Tarkibida yaroqli uglerod saqlagan maishiy chiqindilarni metallurgiya sanoatiga maqsadli yo‘naltirish// “Ishlab chiqarishga innovatsion texnologiyalarni joriy etish va qayta tiklanadigan energiya manbalaridan foydalanish muammolari” mavzusidagi Respublika miqyosidagi ilmiy-texnik anjumanining materiallari to‘plami, Jizzax, 18-oktabr, 2020. 21 – 27 b.
63. Hojiyev Sh.T., Mirsaotov S.U. Innovatsion texnologiya orqali metallurgiya sanoati chiqindisini qayta ishlash // “Ishlab chiqarishga innovatsion texnologiyalarni joriy etish va qayta tiklanadigan energiya manbalaridan foydalanish muammolari” mavzusidagi Respublika miqyosidagi ilmiy-texnik anjumanining materiallari to‘plami, Jizzax, 18-oktabr, 2020. 329 – 336 b.
64. Хожиев Ш.Т. Экономическая эффективность использования местных и альтернативных энергетических ресурсов для снижения расхода природного газа на металлургических предприятиях // Материалы республиканской научно-технической конференции «Инновационные разработки в сфере науки, образования и производства – основа инвестиционной привлекательности нефтегазовой отрасли» в г. Ташкент, 3 ноября 2020 г. С. 413 – 416.
65. Khojiev Sh.T., Matkarimov S.T., Narkulova E.T., Matkarimov Z.T., Yuldasheva N.S. The Technology for the Reduction of Metal Oxides Using Waste Polyethylene Materials // Conference proceedings of “Metal 2020 29th International Conference on Metallurgy and Materials”, May 20 – 22, 2020,

66. Hojiyev Sh.T., Berdiyarov B.T., Mirsaotov S.U. Mis ishlab chiqarishning chiqindisiz texnologiyasini ishlab chiqish muammolari // “Zamonaviy kimyoning dolzarb muammolari” mavzusidagi Respublika miqyosidagi xorijiy olimlar ishtirokidagi onlayn ilmiy-amaliy anjumani to‘plami, Buxoro, 4-5 dekabr, 2020. 26 – 28 b.
67. Berdiyarov B.T., Hojiyev Sh.T., Mirsaotov S.U. Rangli metallurgiya chiqindilarini qayta ishlashning dolzarbligi // “Zamonaviy kimyoning dolzarb muammolari” mavzusidagi Respublika miqyosidagi xorijiy olimlar ishtirokidagi onlayn ilmiy-amaliy anjumani to‘plami, Buxoro, 4-5 dekabr, 2020. 61 – 62 b.
68. Obidov B.M., Hojiyev Sh.T., Mirsaotov S.U. Polietilen paketlari chiqindisi ikkilamchi uglevodorod manbai sifatida // “Zamonaviy kimyoning dolzarb muammolari” mavzusidagi Respublika miqyosidagi xorijiy olimlar ishtirokidagi onlayn ilmiy-amaliy anjumani to‘plami, Buxoro, 4-5 dekabr, 2020. 63 – 64 b.
69. Каримжонов Б.Р., Бердияров Б.Т., Маткаримов С.Т., Хожиев Ш.Т. Анализ современного состояния переработки цинксодержащих сталеплавильных пылей // “Zamonaviy kimyoning dolzarb muammolari” mavzusidagi Respublika miqyosidagi xorijiy olimlar ishtirokidagi onlayn ilmiy-amaliy anjumani to‘plami, Buxoro, 4-5 dekabr, 2020. 65 – 66 b.
70. Khojiev Shokhruxh, Berdiyarov Bakhriddin, Mirsaotov Suxrob. Reduction of Copper and Iron Oxide Mixture with Local Reducing Gases // Acta of Turin Polytechnic University in Tashkent, 2020, Vol.10, Iss.4. P. 7-17.
71. Мирзараимов З.А., Хожиев Ш.Т., Муносибов Ш.М., Муносибов Ш.М., Ирсадиева Д.Б. Восстановление зубьев вала шестерни мельницы МШР 2700×3600 в условиях АО «АГМК» цеха ЦРМЗ // Образование и наука в XXI веке, 10 (4), 2021. С. 347 – 363.
72. Alamova G.Kh., Khojiev Sh.T., Okhunova R.Kh. Current State Of Copper Smelting Slags And Their Processing: A Review // Central Asian Journal of Literature, Philosophy and Culture, 2021, 02(02). P. 49-55.
73. Alamova G.Kh., Khojiev Sh.T., Okhunova R.Kh. Comparative Estimation of the Efficiency of Various Materials in the Reduction of Magnetite in Slag Melt // International Journal for Innovative Engineering and Management Research, 2021, 10(03). P. 191-196. doi:10.48047/IJEMR/V10/I03/45
74. Хожиев Ш.Т., Эргашева М.С. Изучение гарнисажа образовавшегося на внутренней кладке кислородно-факельной печи при плавке сульфидных медных концентратов // ОБРАЗОВАНИЕ И НАУКА В XXI ВЕКЕ, 2021, 11(2). С. 67-73.
75. Аламова Г.Х., Хожиев Ш.Т., Охунова Р.Х. Термодинамический анализ процесса восстановления феррита меди в присутствии паров аммиака // ОБРАЗОВАНИЕ И НАУКА В XXI ВЕКЕ, 2021, 11(2). С. 317-322.
76. Аламова Г.Х., Хожиев Ш.Т., Охунова Р.Х. Некоторые термодинамические аспекты восстановления оксидов меди и железа

парами аммиака // ОБРАЗОВАНИЕ И НАУКА В XXI ВЕКЕ, 2021, 11(2). С. 323-327.

77. Аламова Г.Х., Хожиев Ш.Т., Охунова Р.Х. Изучение первопричины потери меди со шлаками // ОБРАЗОВАНИЕ И НАУКА В XXI ВЕКЕ, 2021, 11(2). С. 328-332.
78. Аламова Г.Х., Хожиев Ш.Т., Охунова Р.Х. Исследование формы нахождения цветных металлов в промышленных шлаках // ОБРАЗОВАНИЕ И НАУКА В XXI ВЕКЕ, 2021, 11(2). С. 333-340.
79. Аламова Г.Х., Хожиев Ш.Т., Охунова Р.Х. Изучение диаграммы состояния многокомпонентной шлаковой системы // ОБРАЗОВАНИЕ И НАУКА В XXI ВЕКЕ, 2021, 11(2). С. 341-350.
80. Alamova G.Kh., Jo'raev Sh.Sh., Rakhimov N.S., Khojiev Sh.T. Kinetics of Carbon-Thermal Reduction of Magnetite // Студенческий вестник: электрон. научн. журн., Часть 3, 2021, 8(153). С. 60-62.
81. Alamova G.Kh., Rakhimov N.S., Jo'raev Sh.Sh., Khojiev Sh.T. Use of Waste Automobile Tires as a Reducing Agent in Metallurgy // Студенческий вестник: электрон. научн. журн., Часть 3, 2021, 8(153). С. 63-65.
82. Alamova G.Kh., Rakhimov N.S., Jo'raev Sh.Sh., Khojiev Sh.T. Reduction of Volatile Metal Oxides // Студенческий вестник: электрон. научн. журн., Часть 3, 2021, 8(153). С. 69-71.
83. Alamova G.Kh., Nazarova Z.S., Khojiev Sh.T., Okhunova R.Kh. Advantages of the Sulfide Concentrate Smelting Process in a Liquid Bath // Студенческий вестник: электрон. научн. журн., Часть 3, 2021, 8(153). С. 66-68.
84. Rakhmataliev Sh.A., Kadirov N.A., Khojiev Sh.T. Lead Smelting Slag Processing // "Ilm-fan va ta'limda innovatsion yondashuvlar, muammolar, taklif va yechimlar" mavzusidagi 9-sonli respublika ilmiy-onlayn konferensiyasi materiallari to'plami. Farg'ona, 28-fevral, 2021-yil, 2-qism. 23-26 b.
85. Hojiyev Sh.T., Mirsaotov S.U., Ergasheva M.S. Metall oksidlarini amminotermik tiklashning ba'zi termodinamik jihatlari // UzACADEMIA: scientific-methodical journal, Vol. 2, Issue 1(12), 2021. P. 6-16.
86. Khojiev S.T., Nuraliev O.U., Berdiyarov B.T., Matkarimov S.T., Akramov O'.A. Some thermodynamic aspects of the reduction of magnetite in the presence of carbon // Universum: технические науки: электрон. научн. журн., Часть 3, 3(84), 2021. P. 60-64. DOI - 10.32743/UniTech.2021.84.3-4
87. Khojiev Sh.T., Berdiyarov B.T., Alamova G.X., Abjalova H.T. Application of Energy-Saving Technology in The Smelting of Copper Sulfide Concentrates in Autogenous Processes // International Journal of Academic and Applied Research, 5(3), 2021. P. 30-33.
88. Khojiev Sh., Berdiyarov B., Yavkochiva D., Abduraimov J. Study of the Factors Influencing the Decoppering Process of Non-Ferrous Metallurgy Slags: A Review // International Journal of Academic and Applied Research, 5(3), 2021. P. 84-93.

89. Ergasheva M.S., Mirsaotov S.U., Khojiev Sh.T. Use of Zinc Plant Clinker as a Reducing Agent in The Processing of Copper Slags // European Scholar Journal, Vol. 2, Issue 3, 2021. P. 218-222.
90. Rakhmataliev Sh.A., Berdiyarov B.T., Kadirov N.A., Khojiev Sh.T. Recycling technology using battery waste and other lead savings of secondary raw materials // ОБРАЗОВАНИЕ И НАУКА В XXI ВЕКЕ, 2021, 12(3). С. 867-880.
91. Khojiev Sh., Nurmatov M. Methods of Using Secondary Energy Resources in Industry // International Journal of Academic and Applied Research, 5(4), 2021. P. 87-96.
92. Khojiev Sh., Berdiyarov B., Samadov A., Narkulova E. New Technology for Decreasing Copper Content in Dump Slags: A Review // International Journal of Academic and Applied Research, 5(4), 2021. P. 212-220.
93. Khasanov A.S., Berdiyarov B.T., Khojiev Sh.T., Abdullaev D.N., Ergashev J.K. New Technological Solutions to Reduce the Copper Content in the Slags of the Oxygen-Flare Smelting of Sulfide Copper Concentrates // International Journal of Academic and Applied Research, 5(4), 2021. P. 206-211.
94. Khojiev Sh., Fayzieva D., Mirsaotov S., Narkulova E. New The Main Trends in the Integrated Processing of Waste from Mining and Metallurgical Industries // International Journal of Engineering and Information Systems, 5(4), 2021. P. 182-188.
95. Khojiev Sh., Berdiyarov B., Gulomov I., Mamatov M. The Current State and Development of the Integrated Use of Technogenic Waste // International Journal of Engineering and Information Systems, 5(4), 2021. P. 189-194.
96. Khojiev Sh., Mirsaotov S., Khamroev J., Khamroqulov Sh. Development of Promising Technologies in the Production of Non-Ferrous Metals and Improvement of Existing Technologies // International Journal of Academic Multidisciplinary Research, 5(4), 2021. P. 356-361.
97. Hojiyev Sh.T., Matkarimov S.T., Akramov O‘.A. Elektr yoyli po‘lat eritish pechi changlarini qayta ishlash asosida qaynoq briketlangan temirli birikma olish // International scientific and scientific-technical conference on “Resource and energy-saving innovative technologies in the field of foundry” April 13-15, 2021, Tashkent. P. 77-78.
98. Юсупходжаев А.А., Хожиев Ш.Т. Способ переработки медных шлаков с использованием отходов автомобильных шин // Заявка на изобретение № IAP 2017 0257, Официальный бюллетень Агентства по интеллектуальной собственности Республики Узбекистан. № 1(213). Ташкент, 2019. С. 24-25.
99. Юсупходжаев А.А., Хожиев Ш.Т., Омонхонов О.Х., Хотамкулов В.Х. Способ переработки сульфидных медных концентратов // Заявка на изобретение № IAP 2018 0095, Официальный бюллетень Агентства по интеллектуальной собственности Республики Узбекистан. № 9(221). Ташкент, 2019. С. 22.
100. Обидов Б.М., Хожиев Ш.Т. Способ переработки цинксодержащих отходов металлургического производства // Заявка на изобретение №

IAP 2019 0014, Официальный бюллетень Агентства по интеллектуальной собственности Республики Узбекистан. № 2(214). Ташкент, 2019. С. 27-28.

101. Юсупходжаев А.А., Хожиев Ш.Т., Акрамов У.А. Способ получения металлизированных окатышей // Заявка на изобретение № IAP 2019 0523, Официальный бюллетень Агентства по интеллектуальной собственности Республики Узбекистан. № 2(226). Ташкент, 2020. С. 29-30.
102. Abjalova H.T., Hojiyev Sh.T. Tarkibida uglerod saqlagan texnogen chiqindilarni metallurgiya sanoatiga maqsadli yo'naltirish // "Fan va Texnika taraqqiyotida intellektual yoshlarning o'rni" nomli Respublika online ilmiy-amaliy anjumanining ma'ruzalar to'plami, Toshkent, 23-aprel, 2021, ToshDTU. 318 – 319 b.
103. Alamova G.X., Hojiyev Sh.T. Mis boyitmalarining issiqlik berish xususiyatini oshirish // "Fan va Texnika taraqqiyotida intellektual yoshlarning o'rni" nomli Respublika online ilmiy-amaliy anjumanining ma'ruzalar to'plami, Toshkent, 23-aprel, 2021, ToshDTU. 312 – 313 b.
104. Mirsaotov S.U., Hojiyev Sh.T. Mis ishlab chiqarishning kam chiqindili texnologiyasini ishlab chiqish // "Fan va Texnika taraqqiyotida intellektual yoshlarning o'rni" nomli Respublika online ilmiy-amaliy anjumanining ma'ruzalar to'plami, Toshkent, 23-aprel, 2021, ToshDTU. 314 – 315 b.
105. Yusupkhodjaev A.A., Khojiev Sh.T., Khayrullayev P.A. Technology for the complex processing of wastes of non-ferrous metallurgy // Proceedings of International Conference on Integrated Innovative Development of Zarafshan Region: Achievements, Challenges and Prospects, Navoi, November 28, 2019. P. 129 – 135.
106. Юсупходжаев А.А., Хожиев Ш.Т., Акрамов У.А. Использование нетрадиционных восстановителей для расширения ресурсной базы ОАО «Узметкомбинат» // Черные металлы, апрель 2021, № 4 (1072). С. 4 – 8. DOI: 10.17580/chm.2021.04.01
107. Alamova G.Kh., Khojiev Sh.T. Economic efficiency of using secondary energy resources in the industry // Texnika yulduzlari, 2021, №1-2. P. 294 – 298.
108. Alamova G.Kh., Khojiev Sh.T. Improving properties of molten copper slags // Texnika yulduzlari, 2021, №1-2. P. 301 – 305.
109. Alamova G.X., Hojiyev Sh.T. Mis boyitmalarining issiqlik berish xususiyatini oshirish // Texnika yulduzlari, 2021, №1-2. 305 – 310 b.
110. Alamova G.X., Hojiyev Sh.T. Metallurgik jarayonlarni matematik modellashirish muammolari // Texnika yulduzlari, 2021, №1-2. 314 – 317 b.
111. Khojiev Sh.T., Ergasheva M.S., Khamroqulov Sh.F., Khamroev J.O'. The Current State of Copper Metallurgy and Its Raw Material Base // IJEAIS, 5(5), 2021. P. 7-14.
112. Karimova T.P., Khojiev Sh.T., Saidova M.S., Bakhodirova N.Q. To Prevent the Loss of Copper with Slag during the Casting of the Converter Slag // IJEAIS, 5(5), 2021. P. 15-22.

113. Berdiyarov B., Khojiev Sh., Rakhmataliev Sh., Suyunova M., Rasulova N. Modern Technologies of Aluminum Production // IJEAIS, 5(5), 2021. P. 100-105.
114. Mukhametdjanova Sh., Khojiev Sh., Rakhmataliev Sh., Avibakirov I., Mamatov M. Modern Technologies of Copper Production // IJEAIS, 5(5), 2021. P. 106-120.
115. Rakhmataliev Sh., Sultonov Kh., Khojiev Sh., Abdukholiqov A. Modern Technologies of Gold Production // IJEAIS, 5(5), 2021. P. 121-131.
116. Khojiev Sh.T., Berdiyarov B.T., Kadirov N.A., Obidov B.M. and Turan M.D. (2021) Utilization of household waste-based solid fuel // Technical science and innovation: Vol. 2021: Iss.1. P. 168-176.
117. Makhsudova L.T., Khojiev Sh.T., Shamaribkhodjaeva G.J., Annakulova N.K. The Practical Importance of the Use of Innovative Educational Technologies in the Teaching of Technical Sciences // IJAPR, 5(6), 2021. P. 55-63.
118. Khojiev Sh.T., Alamova G.X., Yavkochiva D.O. Application of energy-saving technologies in the autogenous processing of copper sulfide concentrates // International scientific and practical online-conference proceedings of “Innovative solutions to current problems in the field of highmolecular metallorganic compounds”, Part II, Tashkent, May 28, 2021. P. 183 – 185.
119. Khojiev Sh.T., Alamova G.X., Yavkochiva D.O. Application of energy-saving technologies in the autogenous processing of copper sulfide concentrates // Материалы международной научно-практической онлайн конференции «Проблемы, перспективы и инновационный подход эффективной переработки минерального сырья и техногенных отходов» в г. Алмалык, 27 мая 2021 г. С. 122 – 123.
120. Khojiev Sh.T., Berdiyarov B.T., Mirsaotov S.U. Development of low waste technology of copper production // Материалы международной научно-практической онлайн конференции «Проблемы, перспективы и инновационный подход эффективной переработки минерального сырья и техногенных отходов» в г. Алмалык, 27 мая 2021 г. С. 126 – 127.
121. Khojiev Sh.T., Matkarimov S.T., Akramov O‘.A. Complex processing of zinc-containing waste from non-ferrous and ferrous metallurgy // Материалы международной научно-практической онлайн конференции «Проблемы, перспективы и инновационный подход эффективной переработки минерального сырья и техногенных отходов» в г. Алмалык, 27 мая 2021 г. С. 130 – 131.
122. Rakhmataliev Sh.A., Khojiev Sh.T., Berdiyarov B.T. Extraction pure silver from household waste // Материалы международной научно-практической онлайн конференции «Проблемы, перспективы и инновационный подход эффективной переработки минерального сырья и техногенных отходов» в г. Алмалык, 27 мая 2021 г. С. 154 – 155.
123. Khojiev Sh.T., Khamroev J.O‘., Khamroqulov Sh.F. Complex use of raw materials in the production of non-ferrous metals // Материалы

международной научно-практической онлайн конференции «Проблемы, перспективы и инновационный подход эффективной переработки минерального сырья и техногенных отходов» в г. Алмалык, 27 мая 2021 г. С. 100 – 101.

124. Khojiev Sh.T., Khamroqulov Sh.F., Khamroev J.O'. Increasing efficiency by partial changing the ore grinding process // Материалы международной научно-практической онлайн конференции «Проблемы, перспективы и инновационный подход эффективной переработки минерального сырья и техногенных отходов» в г. Алмалык, 27 мая 2021 г. С. 115.
125. Toshpulatov D.D., Khojiev Sh.T., Berdiyarov B.T. Analysis of Non-Ferrous Metallurgy Waste Processing Capacity // IJEAIS, 5(11), 2021. P. 41-50.
126. Rakhmataliyev Sh.A., Khojiev Sh.T., Kodirov N.A., Berdiyarov B.T., Rakhmonaliev M.M. Analysis of technologies for processing lead-containing minerals // Proceedings of international scientific and scientific-technical conference on “Practical and Innovative Scientific Research: Current Problems, Achievements and Innovations (Dedicated to the memory of professor A.A. Yusupkhodjaev)”, Tashkent, December 6, 2021. P. 185 – 186.
127. Toshpulatov D.D., Khojiev Sh.T., Berdiyarov B.T. Thermodynamic analysis of molybdenum dioxide acidical oxidation // Proceedings of international scientific and scientific-technical conference on “Practical and Innovative Scientific Research: Current Problems, Achievements and Innovations (Dedicated to the memory of professor A.A. Yusupkhodjaev)”, Tashkent, December 6, 2021. P. 190 – 192.
128. Khojiev Sh.T., Toshpulatov D.D., Berdiyarov B.T., Ismailov J.B. Thermodynamic analysis of aluminothermic reduction of metal oxides // Proceedings of international scientific and scientific-technical conference on “Practical and Innovative Scientific Research: Current Problems, Achievements and Innovations (Dedicated to the memory of professor A.A. Yusupkhodjaev)”, Tashkent, December 6, 2021. P. 207 – 208.
129. Хайруллаев П.Х., Маткаримов С.Т., Мухаметджанова Ш.А., Хожиев Ш.Т. Исследование возможности обогащения титаномагнетитовых руд Тебинбулакского месторождения // Proceedings of international scientific and scientific-technical conference on “Practical and Innovative Scientific Research: Current Problems, Achievements and Innovations (Dedicated to the memory of professor A.A. Yusupkhodjaev)”, Tashkent, December 6, 2021. P. 276 – 278.
130. Khojiev Sh.T., Berdiyarov B.T., Karimova M.Sh. Processing of copper production dust // Proceedings of international scientific and scientific-technical conference on “Practical and Innovative Scientific Research: Current Problems, Achievements and Innovations (Dedicated to the memory of professor A.A. Yusupkhodjaev)”, Tashkent, December 6, 2021. P. 377 – 379.
131. Rakhmataliyev Sh.A., Khojiev Sh.T., Kodirov N.A., Berdiyarov B.T., Gulomov I.I. Investigation of the kinetic possibilities of processing high-zinc-containing slags from lead production // Proceedings of international

scientific and scientific-technical conference on “Practical and Innovative Scientific Research: Current Problems, Achievements and Innovations (Dedicated to the memory of professor A.A. Yusupkhodjaev)”, Tashkent, December 6, 2021. P. 383 – 384.

132. Toshpulatov D.D., Khojiev Sh.T., Berdiyarov B.T. Study of the possibilities of the metallothermic reduction process of zinc ferrite // Proceedings of international scientific and scientific-technical conference on “Practical and Innovative Scientific Research: Current Problems, Achievements and Innovations (Dedicated to the memory of professor A.A. Yusupkhodjaev)”, Tashkent, December 6, 2021. P. 386 – 388.
133. Rakhmataliyev Sh.A., Khojiev Sh.T., Kodirov N.A., Berdiyarov B.T., Shoazizov F.N. Recycling of lead production dust // Proceedings of international scientific and scientific-technical conference on “Practical and Innovative Scientific Research: Current Problems, Achievements and Innovations (Dedicated to the memory of professor A.A. Yusupkhodjaev)”, Tashkent, December 6, 2021. P. 400 – 401.
134. Gulomov I.I., Khojiev Sh.T., Berdiyarov B.T., Rakhmataliyev Sh.A. Mis metallurgiyasida toshqol va chiqindilarni qayta ishlashning ahamiyati // Proceedings of international scientific and scientific-technical conference on “Practical and Innovative Scientific Research: Current Problems, Achievements and Innovations (Dedicated to the memory of professor A.A. Yusupkhodjaev)”, Tashkent, December 6, 2021. P. 419 – 420.
135. Hojiyev Sh.T., Berdiyarov B.T., Abjalova H.T. Shlaklar bilan misning isrofini kamaytirish texnologiyasini tadqiq etish // Proceedings of international scientific and scientific-technical conference on “Practical and Innovative Scientific Research: Current Problems, Achievements and Innovations (Dedicated to the memory of professor A.A. Yusupkhodjaev)”, Tashkent, December 6, 2021. P. 420 – 422.
136. Hojiyev Sh.T., Berdiyarov B.T., Muxametdjanova Sh.A. Sulfidli mis boyitmalarini oksidlovchi ishtirokida tanlab eritish tadqiqoti // “Mineral xomashyolar va texnogen chiqindilarni qayta ishlashda fundamental tadqiqotlar va amaliy ishlanmalar” nomli, professor M.M. Yakubovning 70 yillik yubileyiga bag‘ishlangan respublika ilmiy-texnik anjumani ma’ruzalar to‘plami, Olmaliq, 10-dekabr, 2021. 154 b.
137. Hojiyev Sh.T., Berdiyarov B.T., Muxametdjanova Sh.A., Toshpulatov D.D. Rux ferritini metallik rux bilan tiklanish jarayonining tadqiqoti // “Mineral xomashyolar va texnogen chiqindilarni qayta ishlashda fundamental tadqiqotlar va amaliy ishlanmalar” nomli, professor M.M. Yakubovning 70 yillik yubileyiga bag‘ishlangan respublika ilmiy-texnik anjumani ma’ruzalar to‘plami, Olmaliq, 10-dekabr, 2021. 155 b.
138. Hojiyev Sh.T., Berdiyarov B.T., Muxametdjanova Sh.A., Mamatov M.A. Sulfidli mis boyitmalarini oksidlash yo‘li bilan ulardagi misning konsentratsiyasini oshirish // “Mineral xomashyolar va texnogen chiqindilarni qayta ishlashda fundamental tadqiqotlar va amaliy ishlanmalar” nomli,

- professor M.M. Yakubovning 70 yillik yubileyiga bag'ishlangan respublika ilmiy-texnik anjumani ma'ruzalar to'plami, Olmaliq, 10-dekabr, 2021. 156 b.
139. Hojiyev Sh.T., Berdiyarov B.T., Muxametdjanova Sh.A., Hamroqulov Sh.F. Nanometallurgiyani rivojlantirishning muammolari // "Mineral xomashyolar va texnogen chiqindilarni qayta ishlashda fundamental tadqiqotlar va amaliy ishlanmalar" nomli, professor M.M. Yakubovning 70 yillik yubileyiga bag'ishlangan respublika ilmiy-texnik anjumani ma'ruzalar to'plami, Olmaliq, 10-dekabr, 2021. 157 b.
140. Рахматалиев Ш.А., Хожиев Ш.Т., Кадыров Н.А., Суюнова М.Н. Переработка свинец-содержащих отходов // "Mineral xomashyolar va texnogen chiqindilarni qayta ishlashda fundamental tadqiqotlar va amaliy ishlanmalar" nomli, professor M.M. Yakubovning 70 yillik yubileyiga bag'ishlangan respublika ilmiy-texnik anjumani ma'ruzalar to'plami, Olmaliq, 10-dekabr, 2021. 77-78 b.
141. Хожиев Ш.Т., Бердияров Б.Т., Рахматалиев Ш.А., Рахмоналиев М.М., Якубов А.О. Переработка цинксодержащих отходов // "Mineral xomashyolar va texnogen chiqindilarni qayta ishlashda fundamental tadqiqotlar va amaliy ishlanmalar" nomli, professor M.M. Yakubovning 70 yillik yubileyiga bag'ishlangan respublika ilmiy-texnik anjumani ma'ruzalar to'plami, Olmaliq, 10-dekabr, 2021. 79-80 b.
142. Berdiyarov B.T., Khojiev Sh.T. Thermodynamic analysis of reduction of oxidized copper compounds in a slag phase // Kompozitsion materiallar, 2021, №4. P. 39 – 43.
143. Toshpo'latov D.D., Hojiyev Sh.T. Oksidlangan mis birikmalarini etil spirti bilan tiklab mis olishning termodinamik tahlili // Texnika yulduzlari, 2021, №4. P. 13 – 18.
144. Berdiyarov B.T., Xasanov A.S., Hojiyev Sh.T., Mutalibxonov S.S., Karimova Sh.K. Mis ishlab chiqarishning silikatli shlaklarini mahalliy tiklovchi moddalar bilan qayta ishlash jarayonining termodinamik imkoniyatlarini o'rganish // Материалы II-Республиканской научно-практической конференции с участием зарубежных ученых «Инновационные разработки и перспективы развития химической технологии силикатных материалов», Ташкент, 19 января 2022 г. С. 432-434.
145. Бердияров Б.Т., Хасанов А.С., Исмоилов Ж.Б., Хожиев Ш.Т. Рух ишлаб чиқариш куйиндиларини қайта ишлаш технологиясини такомиллаштириш // Материалы II-Республиканской научно-практической конференции с участием зарубежных ученых «Инновационные разработки и перспективы развития химической технологии силикатных материалов», Ташкент, 19 января 2022 г. С. 434-437.
146. Hojiyev Sh.T., Berdiyarov B.T., Xasanov A.S., Ochildiyev Q.T. Xalkopirit mineralini oltingugurt bilan termik parchalash orqali hosil bo'luvchi silikatli shlaklar miqdorini kamaytirish // Материалы II-Республиканской научно-практической конференции с участием зарубежных ученых

«Иновационные разработки и перспективы развития химической технологии силикатных материалов», Ташкент, 19 января 2022 г. С. 556-558.

147. Ochildiyev Q.T., Xasanov A.S., Berdiyarov B.T., Hojiyev Sh.T. Metallarning shlak bilan mexanik isrof bo'lish sabablarini o'rganish // Материалы II-Республиканской научно-практической конференции с участием зарубежных ученых «Иновационные разработки и перспективы развития химической технологии силикатных материалов», Ташкент, 19 января 2022 г. С. 564-566.
148. Xasanov A.S., Ochildiyev Q.T., Berdiyarov B.T., Hojiyev Sh.T. Silikatli shlak tarkibidan rangli metallarni ajratib olish // Материалы II-Республиканской научно-практической конференции с участием зарубежных ученых «Иновационные разработки и перспективы развития химической технологии силикатных материалов», Ташкент, 19 января 2022 г. С. 568-571.
149. Хожиев Ш.Т., Бердияров Б.Т., Мухаметджанова Ш.А., Нематиллаев А.И. Некоторые термодинамические аспекты карботермических реакций в системе Fe-Cu-O-C // O'zbekiston kimyo jurnali. – Toshkent, 2021, – №6. – С. 3 – 13.
150. Hojiyev Sh.T., Matkarimov S.T., To'xtamurodov F.B., Akramov O'.A. Po'lat ishlab chiqarish sanoatining ikkilamchi texnogen chiqindilarini qayta ishlash asosida kukunsimon temirli birikmalar olish // “Quymakorlik ishlab chiqarish sohasida resurs va energiyatejamkor innovatsion texnologiyalar” mavzusidagi Xalqaro miqiyosdagi ilmiy va ilmiy-texnik anjumani to'plami, Toshkent, 23-24 mart, 2022 y. С. 61-63.
151. Кадиров Н.А., Туляганов М.И., Хожиев Ш.Т., Рахматалиев Ш.А. Сырьевая база металлургии индия // “Quymakorlik ishlab chiqarish sohasida resurs va energiyatejamkor innovatsion texnologiyalar” mavzusidagi Xalqaro miqiyosdagi ilmiy va ilmiy-texnik anjumani to'plami, Toshkent, 23-24 mart, 2022 y. С. 118-120.
152. Kadirov N.A., Khojiev Sh.T., Avbakirov I.F., Rakhmataliev Sh.A. Copper electrolytic purification method // “Quymakorlik ishlab chiqarish sohasida resurs va energiyatejamkor innovatsion texnologiyalar” mavzusidagi Xalqaro miqiyosdagi ilmiy va ilmiy-texnik anjumani to'plami, Toshkent, 23-24 mart, 2022 y. С. 183-186.
153. Khojiev Sh.T., Berdiyarov B.T., Abjalova Kh.T. Determination of the main technological parameters of restoration of the quality of copper in waste slag // “Quymakorlik ishlab chiqarish sohasida resurs va energiyatejamkor innovatsion texnologiyalar” mavzusidagi Xalqaro miqiyosdagi ilmiy va ilmiy-texnik anjumani to'plami, Toshkent, 23-24 mart, 2022 y. С. 183-186.
154. Hojiyev Sh.T., G'ulomov I.I., Raxmataliyev Sh.A., Mamatov M.A. Konvertor shlaklarini sulfidlash jarayonining termodinamik jihatlarini o'rganish // “Quymakorlik ishlab chiqarish sohasida resurs va energiyatejamkor innovatsion texnologiyalar” mavzusidagi Xalqaro

- miqiyosdagi ilmiy va ilmiy-texnik anjumani to‘plami, Toshkent, 23-24 mart, 2022 y. C. 196-198.
155. Tulaganov M.I., Khojiev Sh.T., Rakhmataliev Sh.A., Umirkulov X.A. Modern technology of zinc production // “Quymakorlik ishlab chiqarish sohasida resurs va energiyatejamkor innovatsion texnologiyalar” mavzusidagi Xalqaro miqiyosdagi ilmiy va ilmiy-texnik anjumani to‘plami, Toshkent, 23-24 mart, 2022 y. C. 225-228.
156. Хожиев Ш.Т., Тўхтамуродов Ф.Б., Акрамов Ў.А., Маманазаров А.Х. Мониторинг процесса удаления кислорода на заключительном этапе выплавки стали // “Quymakorlik ishlab chiqarish sohasida resurs va energiyatejamkor innovatsion texnologiyalar” mavzusidagi Xalqaro miqiyosdagi ilmiy va ilmiy-texnik anjumani to‘plami, Toshkent, 23-24 mart, 2022 y. C. 381-383.
157. Toshpo‘latov D.D., Hojiyev Sh.T. Metall oksidlarini alyuminotermik tiklashning termodinamik tahlili // “Fan va texnika taraqqiyotida intellektual yoshlarning o‘rni” nomli Respublika ilmiy-amaliy anjumani to‘plami, Toshkent, 21-23 aprel, 2022 y. C. 255-256.
158. Toshpo‘latov D.D., Hojiyev Sh.T. Rux ferritini metallotermik tiklanish jarayonining imkoniyatlarini o‘rganish // “Fan va texnika taraqqiyotida intellektual yoshlarning o‘rni” nomli Respublika ilmiy-amaliy anjumani to‘plami, Toshkent, 21-23 aprel, 2022 y. C. 256-258.
159. Toshpo‘latov D.D., Hojiyev Sh.T. Xalkopiritni ozon yordamida kislotali muhitda oksidlanish jarayonining termodinamikasini o‘rganish // “Fan va texnika taraqqiyotida intellektual yoshlarning o‘rni” nomli Respublika ilmiy-amaliy anjumani to‘plami, Toshkent, 21-23 aprel, 2022 y. C. 258-259.
160. Toshpo‘latov D.D., Hojiyev Sh.T. Molibden dioksidini kislotali oksidlashning termodinamik tahlili // “Fan va texnika taraqqiyotida intellektual yoshlarning o‘rni” nomli Respublika ilmiy-amaliy anjumani to‘plami, Toshkent, 21-23 aprel, 2022 y. C. 260-261.
161. Karimova M.Sh., Hojiyev Sh.T. Konvertor changlarini gravitatsion usulda qayta ishlash // “Fan va texnika taraqqiyotida intellektual yoshlarning o‘rni” nomli Respublika ilmiy-amaliy anjumani to‘plami, Toshkent, 21-23 aprel, 2022 y. C. 307-309.
162. Berdiyarov B.T., Khojiev Sh.T., Matkarimov S.T., Munosibov Sh. Study of the thermodynamic properties absorption sulfur storage gas of zinc and copper industry // Technical science and innovation, Vol. 2021, Iss.4. P. 293-301.
163. Khojiev Sh.T., Rakhmataliev Sh.A., Tulaganov M.I., Umirkulov H.A. Modern technologies of tungsten production // Образование и наука в XXI веке, 2022, 25(3). C. 1210-1219.
164. Khojiev Sh.T., Rakhmataliev Sh.A., Tulaganov M.I., Rakhmonaliyev M.M. Modern technologies of zinc production // Моя профессиональная карьера, 2022, 35(8). C. 266-275.
165. Хасанов А.С., Бердияров Б.Т., Хожиев Ш.Т., Очилдиев К.Т., Курбонов Ж.М. Актуальные проблемы формирования кластера медной

промышленности // Материалы международной научно-технической конференции «Риски, вызовы и проблемы XXI века в цифровой трансформации рационального и безопасного недропользования», Ташкент, 21 мая 2022. С. 301 – 305.

166. Khojiev Sh.T., Suyunova M.N., Saidova M.S., Yarashev U.Q. Thermodynamical Properties of the Process of Sintering of Iron Storage Copper Concentration Factories with Lime // International Journal of Engineering and Information Systems, 6(5), 2022. P. 11-16.
167. Khojiev Sh.T., Qo'shboyeva D.D., Rizaqulova K.I., Tojiddinova M.K. Efficient and low-waste technology of uranium production // Образование и наука в XXI веке, 2022, 26(8). С. 276-288.
168. Khojiev Sh.T., Rakhmatalliev Sh.A., Turoпов B.T., Normurodov B.T. Economic efficiency of the use of local and alternative energy resources to reduce natural gas consumption at metallurgical enterprises // Образование и наука в XXI веке, 2022, 26(8). С. 289-292.
169. Berdiyarov B.T., Hojiyev Sh.T., G'ulomov I.I., Raxmatalliyev Sh.A. Mis metallurgiyasida konvertor shlaklarini qayta ishlashning samaradorligini oshirish // Образование и наука в XXI веке, 2022, 26(2). С. 147-153.
170. Ҳожиёв Ш.Т. Мис ишлаб чиқариш шлаklarини яроқсиз автомобил шиналари билан қайта ишлаш орқали атроф-муҳит муҳофазасини яхшилаш // Материалы международной конференции «Современные проблемы экологии и охраны окружающей среды и биотехнологии», Ташкент, 15-16 июня 2022 г. С. 239 – 240.
171. Khojiev Sh.T., Berdiyarov B.T., Nuraliyev O.U., Mirsaotov B.U., Mirsaotov S.U., Osmanov Z.B. Quality Steel Production Research Based on the Introduction of Deoxidation Technology // International Journal of Engineering and Information Systems, 5(12), 2021. P. 91-101.
172. Berdiyarov B., Khojiev Sh., Nuraliyev O., Mirsaotov B., Mirsaotov S., Osmanov Z. Monitoring the oxygen removal process at the final stage of melting steel // Journal of Physics: Conference Series, 2131(2), 2021. P. 022071. doi:10.1088/1742-6596/2131/2/022071
173. Khojiev Sh.T., Saidova M.S., Kholboev N.M. Research On The Extraction Of Iron Oxide From Iron-Bearing Tailings Of Concentrating Plants // International Journal of Academic and Applied Research, 6(6), 2022. P. 83-87.
174. Khojiev Sh.T., Saidova M.S., Mirzajonova S.B., Ibrokhimov H.X., Ismatov Sh.O'. Development of Technology for Processing Zinc Cakes Based on the Use of Petroleum Coke // International Journal of Academic Engineering Research, 6(6), 2022. P. 23-28.
175. Khojiev Sh.T., Saidova M.S., O'rinboyev M.J. Modern Methods of Coating Zinc and Chromate Shells on the Surface of Structural Materials // International Journal of Engineering and Information System, 6(6), 2022. P. 1-6.
176. Toshpulatov D.D., Khojiev Sh.T., Berdiyarov B.T., Jorayeva A.J., Kholmominova S.F. Thermodynamic Analysis Of Chalcopyrite Oxidation-

Reduction Process // International Journal of Engineering and Information System, 6(6), 2022. P. 96-101.

177. Toshpulatov D.D., Khojiev Sh.T., Berdiyarov B.T., Kholmominova S.F. Technological analysis of the process of metals recovery of large dust from the converter using metallurgical methods // International Journal of Engineering and Information System, 6(7), 2022. P. 67-71.
178. Khasanov A.S., Ochildiyev Q.T., Berdiyarov B.T., Khojiev Sh.T., Matkarimov S.T. Study thermodynamics of the magnetite sulfidation in copper smelting processes // Technical science and innovation, Vol. 2022, Iss.2. P. 19-27.
179. Khojiev Sh.T., Saidova M.S., Khotamqulov V.X., Saidqulov A.G'. Cost-Effective Technology of Selenium Extraction from Copper Production Waste and Intermediate Products: A Review // International Journal of Academic Engineering Research, 6(9), 2022. P. 14-16.
180. Yusupxodjayev A.A., Hojiyev Sh.T., Ochildiyev Q.T. Gidrometallurgiya jarayonlari nazariyasi: darslik. – Toshkent: “Lesson press” nashriyoti, 2022. – 258 b. ISBN 978-9943-8648-8-7
181. Berdiyarov B.T., Hojiyev Sh.T., Ismailov J.B., Gapparova M.M. Rux ferritini elementar oltingugurt bilan tiklash jarayonining termodinamik jihatlari // Kompozitsion materiallar, № 3, 2022. P. 65-69.
182. Berdiyarov B.T., Khojiev Sh.T., Abjalova Kh.T. Technology of increasing complex use of raw materials in non-ferrous metallurgy of Uzbekistan // Texnika yulduzlari, № 3, 2022. P. 3-9.
183. Hojiyev Sh.T., Toshpo‘latov D.D., Xolmo‘minova S.F. Temir (II)-metasilikatini ohak bilan ta’sirlashuvining termodinamik imkoniyatlarini o‘rganish // Texnika yulduzlari, № 3, 2022. P. 22-29.
184. Hojiyev Sh.T., Akramov O‘.A., Toshpo‘latov D.D., Halimova A.A. Tarkibida temir saqlagan boyitish fabrikalari chiqindisidan temir oksidini ajratib olish tadqiqoti // Texnika yulduzlari, № 3, 2022. P. 42-49.
185. Khasanov A.S., Ochildiev Q.T., Khojiev Sh.T., Mashokirov A.A. Transfer of copper cations in iron vacancies of non-stoichiometric wustite in the magnetite phase // Universum: технические науки: электрон. научн. журн. – Москва, 2022. – № 10(103), часть 6. – С. 19-22.
186. Khasanov A.S., Khojiev Sh.T., Ochildiev Q.T., Abjalova Kh.T. The main factors affecting the rate of separation of the slag and matte phases by their density: a general overview // Universum: технические науки: электрон. научн. журн. – Москва, 2022. – № 10(103), часть 6. – С. 23-27.
187. Khasanov A.S., Berdiyarov B.T., Khojiev Sh.T., Ochildiev Q.T., Matkarimov S.T. Improvement of technology for processing sulfide copper concentrates in smelting furnaces // Proceedings of Uzbekistan-Japan International Conference on “Energy-Earth-Environment-Engineering”, Tashkent, November 17-18, 2022. P. 28.
188. Berdiyarov B.T., Ismailov J.B., Khojiev Sh.T., Matkarimov S.T. Reduction of zinc cake by hydrogen (H₂) in a weakly reducing gas atmosphere //

- Proceedings of Uzbekistan-Japan International Conference on “Energy-Earth-Environment-Engineering”, Tashkent, November 17-18, 2022. P. 31.
189. Sultonov Kh.Sh., Berdiyarov B.T., Khojiev Sh.T. Dependence of the size of zinc powder on the degree of precipitation of gold // Proceedings of Uzbekistan-Japan International Conference on “Energy-Earth-Environment-Engineering”, Tashkent, November 17-18, 2022. P. 35.
190. Kadirov N.A., Khojiev Sh.T., Rakhmataliev Sh.A., Karimov O.M. A mechanism for extracting drilling fluid from secondary lead slag // Proceedings of Uzbekistan-Japan International Conference on “Energy-Earth-Environment-Engineering”, Tashkent, November 17-18, 2022. P. 37.
191. Berdiyarov B.T., Khojiev Sh.T., Abjalova Kh.T., Alamova G.Kh. Use of physical properties of charge components for analysis of metallurgical processes // Proceedings of Uzbekistan-Japan International Conference on “Energy-Earth-Environment-Engineering”, Tashkent, November 17-18, 2022. P. 39.
192. Hojiyev Sh.T., Berdiyarov B.T., Xotamqulov V.X., Ismatov Sh.O'. Oltinugurt dioksidining rux kekiga ta'sirini o'rganish // Proceedings of Uzbekistan-Japan International Conference on “Energy-Earth-Environment-Engineering”, Tashkent, November 17-18, 2022. P. 42.
193. Hojiyev Sh.T., Raxmataliyev Sh.A., Alamova G.X. Qo'rg'oshinli xomashyolarni kompleks qayta ishlash usullari // Proceedings of Uzbekistan-Japan International Conference on “Energy-Earth-Environment-Engineering”, Tashkent, November 17-18, 2022. P. 44.
194. Khojiev Sh.T., Norboyeva G.G. Selective oxidation of iron in sulphide copper concentrates // Proceedings of Uzbekistan-Japan International Conference on “Energy-Earth-Environment-Engineering”, Tashkent, November 17-18, 2022. P. 46.
195. Hojiyev Sh.T., Norboyeva G.G'. Texnogen chiqindilardan temir birikmalarini ajratib olish usuli // Proceedings of Uzbekistan-Japan International Conference on “Energy-Earth-Environment-Engineering”, Tashkent, November 17-18, 2022. P. 49.
196. Sultonov Kh.Sh., Berdiyarov B.T., Khojiev Sh.T., Ochildiev K.T. Improvement of the technology for obtaining activated carbon for gold sorption using angren coal // Proceedings of Uzbekistan-Japan International Conference on “Energy-Earth-Environment-Engineering”, Tashkent, November 17-18, 2022. P. 53.
197. Toshpulatov D.D., Berdiyarov B.T., Khojiev Sh.T., Rakhmataliev Sh.A. Technology of increasing the cathode surface in electrolytic refining of copper anode // Proceedings of Uzbekistan-Japan International Conference on “Energy-Earth-Environment-Engineering”, Tashkent, November 17-18, 2022. P. 104.
198. Toshpulatov D.D., Khojiev Sh.T., Berdiyarov B.T., Kholmominova S.F., Rakhmataliev Sh.A. Innovative technology of hydrometallurgical recycling of soft dust from the converter // Образование и наука в XXI веке, 2022, 31(2). С. 306-313.

199. Ochildiev Q.T., Khasanov A.S., Khojiev Sh.T. Comparative evaluation of the efficiency of various materials in the process of reducing magnetite from slag melt // *Universum: технические науки: электрон. научн. журн.* – Москва, 2022. – № 11(104), часть 7. – С. 22-24.
200. Samadov A.U., Khojiev Sh.T., Jalolov B.A., Muzafarova N.M. Development of the Technology for Reduction of Magnetite from Slags of Copper Smelters and Improvement of Its Sulphidation Efficiency // *International Journal of Engineering and Information Systems*, 6(11), 2022. P. 13-21.
201. Hojiyev Sh.T., Alamova G.X., Esonova M.O., Suyarova M.N. Yuqori oʻtkazuvchanlikka ega temir nanozarralarini olishning biogidrometallurgik usuli // “Materialshunoslik, materiallar olishning innovatsion texnologiyalari va payvadlash ishlab chiqarishning dolzarb muammolari – 2022” mavzusidagi Respublika ilmiy-texnik anjumani toʻplami, Toshkent, 19-noyabr, 2022. S. 137 – 139.
202. Berdiyarov B.T., Hojiyev Sh.T., Toshpoʻlatov D.D., Alamova G.X. Katod matritsalarini tayyorlashda mis sarfini tejash // “Materialshunoslik, materiallar olishning innovatsion texnologiyalari va payvadlash ishlab chiqarishning dolzarb muammolari – 2022” mavzusidagi Respublika ilmiy-texnik anjumani toʻplami, Toshkent, 19-noyabr, 2022. S. 139 – 141.
203. Hojiyev Sh.T., Zubaydullayev A.U., Muhammadov S.M., Sanaqulova S.O. Sifatli kumush nanozarralarini olishning yangi biometallurgik usuli // “Materialshunoslik, materiallar olishning innovatsion texnologiyalari va payvadlash ishlab chiqarishning dolzarb muammolari – 2022” mavzusidagi Respublika ilmiy-texnik anjumani toʻplami, Toshkent, 19-noyabr, 2022. S. 141 – 142.
204. Toshpulatov D.D., Khojiev Sh.T., Rakhmatiev Sh.A., Rakhmatov H.X. A new method of enlarging the cathode surface to increase the current yield of copper during electrolysis // *Образование и наука в XXI веке*, 2022, 32(2). С. 8-19.
205. Khojiev Sh.T., Rakhmatiev Sh.A., Sanaqulova S.O., Alamova G.X. The relevance and statistics of the last five years of lead production // *Образование и наука в XXI веке*, 2022, 32(2). С. 153-172.
206. Khojiev Sh.T., Rakhmatiev Sh.A., Alamova G.X., Sanaqulova S.O. Extraction of metal nanoparticles by biometallurgical method // *Образование и наука в XXI веке*, 2022, 32(2). С. 173-178.
207. Khojiev Sh.T., Rakhmatiev Sh.A., Alamova G.X., Toshpulatov D.D. Bacterial leaching technology of sulfide ores containing gold and some of its economic indicators // *Образование и наука в XXI веке*, 2022, 32(2). С. 179-186.
208. Хожиев Ш.Т., Рахматалиев Ш.А., Жураев Ф.У., Хасанов А.С. Использование восстановительного потенциала отходов вторичного переплавления алюминиевых материалов // *Образование и наука в XXI веке*, 2022, 32(2). С. 187-195.

209. Khojiev Sh., Rakhmataliev Sh., Ismatova S., Soatov A. Efficient organization of the electrolysis process in copper production and calculation of technological processes // Образование и наука в XXI веке, 2022, 32(2). С. 227-243.
210. Berdiyarov B.T., Khojiev Sh.T., Ismailov J.B., Matkarimov S.T., Ismatov Sh.O. Selective reduction of trivalent iron in zinc ferrite using elemental sulphur // Technical science and innovation, Vol. 2022, Iss.3. P. 51-59.
211. Khasanov A.S., Eshonqulov U.X., Khojiev Sh.T. Technology for the Reduction of Iron Oxides in Fluidized Bed Furnaces // International Journal of Engineering and Information Systems, 6(12), 2022. P. 23-29.
212. Berdiyarov B.T., Khojiev Sh.T., Ismailov J.B., Alamova G.Kh. Thermodynamic aspects of the process of reducing zinc ferrite with elemental sulfur // Texnika yulduzlari, № 4, 2022. P. 75-79.
213. Berdiyarov B.T., Hojiyev Sh.T., Ismailov J.B., Alamova G.X. Rux zavodi keklarini sulfidlash texnologiyasini ishlab chiqish // Texnika yulduzlari, № 4, 2022. P. 84-90.
214. Hojiyev Sh.T., Raxmataliyev Sh.A., Jo'rayev F.U., Xasanov A.S. Alyuminiy qotishmalarini eritishdagi hosil bo'lgan shlaklarni qayta ishlash // Образование и наука в XXI веке, 2022, 33(2). С. 172-177.
215. Saidova M.S., Hojiyev Sh.T., Raxmataliyev Sh.A., Soatov A.H., Ismatova S.T. Germaniy metalini olinishi va qo'llanilish sohalari // Образование и наука в XXI веке, 2022, 33(2). С. 215-223.
216. Saidova M.S., Hojiyev Sh.T., Raxmataliyev Sh.A., Ismatova S.T. Litiy metalini ishlab chiqarish va qo'llanilishi // Образование и наука в XXI веке, 2022, 33(2). С. 224-232.
217. Khojiev Sh.T., Saidova M.S., Sultonov H.Sh., Esonova M.O. Development of Sorption Technology Leaching of Gold-Containing Ores to Reduce Slip and Loss of Gold with Tails // International Journal of Engineering and Information Systems, 7(1), 2023. P. 5-14.
218. Berdiyarov B.T., Hojiyev Sh.T., Ochildiyev Q.T. Gidrometallurgiya jarayonlari nazariyasi: amaliy mashg'ulotlarni bajarish uchun uslubiy qo'llanma. –Toshkent: ToshDTU, 2023. S. 100.
219. Berdiyarov B.T., Hojiyev Sh.T., Ochildiyev Q.T. Gidrometallurgiya jarayonlari nazariyasi: laboratoriya ishlarini bajarish uchun uslubiy qo'llanma. –Toshkent: ToshDTU, 2023. S. 40.
220. Bolibekov M.Sh., Hojiyev Sh.T., Raxmataliyev Sh.A. Metallurgik zavodlarni loyihalash: amaliy mashg'ulotlarni bajarish uchun uslubiy qo'llanma. –Toshkent: ToshDTU, 2023. S. 84.
221. Berdiyarov B.T., Nosirxo'jayev S.Q., Hojiyev Sh.T., Raxmataliyev Sh.A. Og'ir rangli metallar metallurgiyasi: amaliy mashg'ulotlarni bajarish uchun uslubiy qo'llanma. – Toshkent: ToshDTU, 2023. S. 61.
222. Berdiyarov B.T., Nosirxo'jayev S.Q., Hojiyev Sh.T., Raxmataliyev Sh.A. Og'ir rangli metallar metallurgiyasi: kurs ishini bajarish uchun uslubiy qo'llanma. –Toshkent: ToshDTU, 2023. S. 74.

223. Berdiyarov B.T., Nosirxo‘jayev S.Q., Hojiyev Sh.T., Raxmataliyev Sh.A. Og‘ir rangli metallar metallurgiyasi: laboratoriya ishlarini bajarish uchun uslubiy qo‘llanma. –Toshkent: ToshDTU, 2023. S. 20.
224. Hojiyev Sh.T., Nuraliyev O.U., Sultonov X.Sh. Pirometallurgiya jarayonlari nazariyasi: amaliy mashg‘ulotlarni bajarish uchun uslubiy qo‘llanma. – Toshkent: ToshDTU, 2023. S. 84.
225. Hojiyev Sh.T., Nuraliyev O.U., Sultonov X.Sh. Pirometallurgiya jarayonlari nazariyasi: laboratoriya ishlarini bajarish uchun uslubiy qo‘llanma. – Toshkent: ToshDTU, 2023. S. 20.
226. Khojiev Sh.T., Nosirkhujayev S.Q., Raxmataliyev Sh.A., Norboyeva G.G. Research on the production of metallized iron concentrates using local raw materials of Uzbekistan // Образование и наука в XXI веке, 2023, 35(2). С. 289-299.
227. Хожиев Ш.Т., Саидова М.С., Норбоева Г.Г., Суярова М.Н. Исследование технологии удаления кислорода из сталеплавильной ванны металлическим алюминием // Образование и наука в XXI веке, 2023, 35(2). С. 305-309.
228. Khasanov A.S., Ochildiev K.T., Khojiev Sh.T., Mutalibkhonov S.S. Determination of the theoretical viscosity of the converter slag and the factors affecting it // Kompozitsion materiallar, № 1, 2023. P. 48-52.
229. Hojiyev Sh.T., Muhammadov S.M., Yarashev U.K., Xolboyev N.M. Universal metallurg: metallar va ularni ishlab chiqarish texnologiyalari. – Toshkent: “Lesson press”, 2023. – 124 b. ISBN 978-9943-9364-7-8
230. Suyarova M.N., Hojiyev Sh.T. Abdulla Qodiriyning hayoti va ijodi // Образование и наука в XXI веке, 2023, 34(4). С. 35-39.
231. Berdiyarov B.T., Khojiev Sh.T., Rakhmataliyev Sh.A., Abjalova H.T. Application of technology of reduction of waste of copper with slag // “Fan va texnika taraqqiyotida intellektual yoshlarning o‘rni” nomli Respublika ilmiy-amaliy anjumani to‘plami, Toshkent, 27-28 aprel, 2023 y. С. 373-375.
232. Nosirkhujayev S.Q., Khojiev Sh.T., Rakhmataliyev Sh.A., Karimov O.M. Surface treatments on steels to enhance dissolution resistance in metal melts while maintaining good wettability // “Fan va texnika taraqqiyotida intellektual yoshlarning o‘rni” nomli Respublika ilmiy-amaliy anjumani to‘plami, Toshkent, 27-28 aprel, 2023 y. С. 397-399.
233. Khojiev Sh.T., Mirsaotov S.U. Necessity and urgency of developing non-coke technology of iron production // “Fan va texnika taraqqiyotida intellektual yoshlarning o‘rni” nomli Respublika ilmiy-amaliy anjumani to‘plami, Toshkent, 27-28 aprel, 2023 y. С. 419-421.
234. Berdiyarov B.T., Khojiev Sh.T., Abdikarimov M.Z. Modern state and prospects of copper production // “Fan va texnika taraqqiyotida intellektual yoshlarning o‘rni” nomli Respublika ilmiy-amaliy anjumani to‘plami, Toshkent, 27-28 aprel, 2023 y. С. 502-504.
235. Hojiyev Sh.T., Tolibov B.I., Alamova G.X. Mis ishlab chiqarishda avtogen jarayonlarni qo‘llashning ahamiyati: Isasmelt texnologiyasi misolida // “Fan

- va texnika taraqqiyotida intellektual yoshlarning oʻrni” nomli Respublika ilmiy-amaliy anjumani toʻplami, Toshkent, 27-28 aprel, 2023 y. C. 505-506.
236. Khojiev Sh.T., Nosirkhujayev S.Q., Nurmatov M.N. Important aspects of zinc production industry waste processing // “Fan va texnika taraqqiyotida intellektual yoshlarning oʻrni” nomli Respublika ilmiy-amaliy anjumani toʻplami, Toshkent, 27-28 aprel, 2023 y. C. 516-518.
237. Khojiev Sh.T., Matkarimov S.T., Nuraliev O.U., Odilov A.A. Relevance and importance of processing steelmaking mill scale // “Fan va texnika taraqqiyotida intellektual yoshlarning oʻrni” nomli Respublika ilmiy-amaliy anjumani toʻplami, Toshkent, 27-28 aprel, 2023 y. C. 518-520.
238. Khasanov A.S., Khojiev Sh.T., Munosibov Sh.M., Khatamkulov V.X. Studying the absorption of a mixture of gases containing sulfur oxides in an alkaline medium // *Universum: технические науки: электрон. научн. журн.* – Москва, 2023. – № 5(110), часть 6. – С. 56-59.
239. Khasanov A.S., Khojiev Sh.T., Munosibov Sh.M., Khatamkulov V.X. Thermodynamics, kinetics and mechanism of absorption of a mixture of gases consisting of sulfur oxides into alkaline solutions // *Universum: технические науки: электрон. научн. журн.* – Москва, 2023. – № 5(110), часть 6. – С. 60-62.
240. Hojiyev Sh.T., Muhammadiyev Sh.A., Ismatov Sh.Oʻ., Formanov F.T. Temir boyitmasi va polietilen chiqindisi aralashmasidan aglomerat olish jarayonining baʼzi termodinamik jihatlarini oʻrganish // *Образование и наука в XXI веке*, 2023, 38(2). С. 250-258.
241. Berdiyarov B.T., Hojiyev Sh.T., Muhammadiyev Sh.A., Formanov F.T. Temir boyitmasini polietilen chiqindisi bilan koʻmachlash orqali temir aglomerati olish jarayonining mexanizmi va kinetikasini oʻrganish // *Образование и наука в XXI веке*, 2023, 38(2). С. 259-265.
242. Khudoykulov K., Imomov Sh., Khojiev Sh., Sultonov Kh. Study of possibilities of selective oxidation of iron in chalcopyrite // *Студенческий вестник: электрон. научн. журн.* – Москва, 2023. – № 20(259), часть 16. – С. 12-14.
243. Khudoykulov K., Imomov Sh., Javliev J., Khojiev Sh., Sultonov Kh. Importance of hydrometallurgical processing of sulphide copper concentrates // *Студенческий вестник: электрон. научн. журн.* – Москва, 2023. – № 20(259), часть 16. – С. 15-17.
244. Berdiyarov B.T., Khojiev Sh.T., Rakhmatalliev Sh.A., Karimov O.M. Processing of secondary ferrous waste is a technology for processing dust generated in furnaces // *Образование и наука в XXI веке.* – Москва, 2023. – № 38(2). – С. 21.
245. Khojiev Sh.T., Nosirkhujayev S.Q., Nurmatov M.N. Important aspects of zinc production industry waste processing // “Hozirgi zamon falsafasining dolzarb masalalari” nomli Respublika ilmiy-amaliy anjumani toʻplami, Toshkent, 19-20 aprel, 2023 y. P. 261-263.
246. Хожиев Ш.Т., Мирсаотов С.У. Определение технических принципов электролитического осаждения железа из раствора // “Hozirgi zamon

- falsafasining dolzarb masalalari” nomli Respublika ilmiy-amaliy anjumani to‘plami, Toshkent, 19-20 aprel, 2023 y. C. 335-337.
247. Hojiyev Sh.T., Tolibov B.I., Alamova G.X. Mis ishlab chiqarishda avtogen jarayonlarni qo‘llashning ahamiyati: Isasmelt texnologiyasi misolida // “Hozirgi zamon falsafasining dolzarb masalalari” nomli Respublika ilmiy-amaliy anjumani to‘plami, Toshkent, 19-20 aprel, 2023 y. S. 383-385.
248. Munosibov Sh., Hojiyev Sh., Yusupov U., Usmanqulov O. Texnogen chiqindi, gaz va changlardan reniyni ajratib olishda jarayonga ta’sir qiluvchi omillarni aniqlash // “Atrof-muhit muhofazasi va ekologik rayonlashtirish: muammo va yechimlar” nomli xalqaro ilmiy-amaliy anjumani to‘plami, Toshkent, 7-iyun, 2023 y. S. 749-755.
249. Munosibov Sh., Xasanov A., Negmatov S., Hojiyev Sh. Oltingugurt oksidlaridan iborat gazlar aralashmasini ishqoriy eritmalariga absorbsiyalanishining nazariyasi // “Atrof-muhit muhofazasi va ekologik rayonlashtirish: muammo va yechimlar” nomli xalqaro ilmiy-amaliy anjumani to‘plami, Toshkent, 7-iyun, 2023 y. S. 790-796.
250. Hasanov A., Negmatov S., Munosibov Sh., Usmankulov O., Hojiyev Sh. Texnologik oqova gazlarni ishqoriy eritmada absorbsiyalash jarayonini tadqiq qilish // Kompozitsion materiallar. – 2023. – T. 2023. – №. 2. – C. 26-30.
251. Hojiyev Sh.T., Berdiyarov B.T., Nuraliyev O.U. Temir kuyindilarini vodorodotermik qayta ishlashning ba’zi termodinamik jihatlarini o‘rganish // Kompozitsion materiallar. – 2023. – T. 2023. – №. 2. – C. 43-46.
252. Hasanov A., Negmatov S., Munosibov Sh., Hojiyev Sh. Oltingugurt dioksidini ishqoriy eritmaga absorbsiyalash jarayonlarining asosiy texnologik parametrlarini aniqlash // Kompozitsion materiallar. – 2023. – T. 2023. – №. 2. – C. 130-134.
253. Berdiyarov B.T., Hojiyev Sh.T., Matkarimov S.T., Nosirxo‘jayev S.Q. Metallurgiyada biotexnologik jarayonlar: darslik. –Toshkent: “Lesson press”, 2023. – 178 b. ISBN 978-9943-0000-0-1
254. Бердияров Б.Т., Маткаримов С.Т., Носирхужаев С.К., Хожиев Ш.Т. Металлургия благородных металлов: учебник. –Ташкент: “Ziyo nashr-matbaa”, 2023. – 205 с. ISBN 978-9943-9746-7-8
255. Hojiyev Sh.T., Akramov O‘.A., Yusupxodjayev A.A., Berdiyarov B.T., Nuraliyev O.U. Metallashtirilgan okatishlarni olish usuli // Ixtiroga patent № IAP 07414, O‘zbekiston Respublikasi Intellektual mulk agentligining rasmiy axborotnomasi, № 6(267), Toshkent, 2023. S. 64-65.
256. Hojiyev Sh.T. Mahalliy ikkilamchi hosil bo‘lgan texnogen chiqindilardan foydalanish asosida mis ishlab chiqarish shlaklarini qayta ishlash texnologiyasini takomillashtirish: t.f.f.d. (PhD) dissertatsiyasi avtoreferati. – Toshkent: 2022. 46 b.
257. Yusupkhodzhaev A.A., Khozhiev Sh.T., Akramov U.A. Use of non-traditional reducing agents to expand the resource base of OJSC Uzmetkombinat // Chernye Metally, Volume 2021, Issue 4. P. 4 – 8.
258. Хожиев Ш.Т., Акрамов У.А., Юсупходжаев А.А., Бердияров Б.Т., Нуралиев О.У. Способ получения металлизированных окатышей //

Патент на изобретение № IAP 07414, Официальный бюллетень Агентства по интеллектуальной собственности Республики Узбекистан, № 6(267), Ташкент, 2023. С. 64-65.

259. Khojiev Sh.T., Akramov U.A., Yusupkhodjaev A.A., Berdiyarov B.T., Nuraliev O.U. Method for producing metallized pellets // Patent for invention No. IAP 07414, Official Bulletin of the Intellectual Property Agency of the Republic of Uzbekistan, No. 6(267), Tashkent, 2023. pp. 64-65.
260. Khojiev Sh. T., Saidova M. S., Sulstonov H. Sh., Esonova M. O. Development of Sorption Technology Leaching of Gold-Containing Ores to Reduce Slip and Loss of Gold with Tails // International Journal of Engineering and Information Systems. – 2023. – Т. 7. – №. 1. – P. 5-14.
261. Khudoykulov K., Imomov Sh., Khojiev Sh., Sulstonov Kh. Study of possibilities of selective oxidation of iron in chalcopyrite // Студенческий вестник. – 2023. – Т. 20. – №. 259. – P. 12-14.
262. Khudoykulov K., Imomov Sh., Javliev J., Khojiev Sh., Sulstonov Kh. Importance of hydrometallurgical processing of sulphide copper concentrates // Студенческий вестник. – 2023. – Т. 20. – №. 259. – P. 15-17.
263. Rakhmatalliev Sh., Sulstonov Kh., Khojiev Sh., Abdukholiqov A. Modern Technologies of Gold Production // IJEAIS. – 2021. – Т. 5. – №. 5. – P. 121-131.
264. Sulstonov Kh. Sh., Berdiyarov B. T., Khojiev Sh. T. Dependence of the size of zinc powder on the degree of precipitation of gold // Energy-Earth-Environment-Engineering. – 2022. – P. 35.
265. Sulstonov Kh. Sh., Berdiyarov B. T., Khojiev Sh. T., Ochildiev K.T. Improvement of the technology for obtaining activated carbon for gold sorption using angren coal // Energy-Earth-Environment-Engineering. – 2022. – P. 53.
266. Hojiyev, Sh.T., Nuraliyev, O.U., Sulstonov, X.Sh. Pirometallurgiya jarayonlari nazariyasi: amaliy mashg'ulotlarni bajarish uchun uslubiy qo'llanma / – Toshkent : ToshDTU, 2023. – 84 b.
267. Хожиев, Ш.Т., Нуралиев, О.У., Султонов, Х.Ш. Теория пирометаллургических процессов: Методические указания к практическим занятиям / – Ташкент : ТашГТУ, 2023. – 64 с.
268. Hojiyev, Sh.T., Nuraliyev, O.U., Sulstonov, X.Sh. Pirometallurgiya jarayonlari nazariyasi: laboratoriya ishlarini bajarish uchun uslubiy qo'llanma / – Toshkent : ToshDTU, 2023. – 20 b.
269. Хожиев, Ш.Т., Нуралиев, О.У., Султонов, Х.Ш. Теория пирометаллургических процессов: Методические указания к лабораторным работам / – Ташкент : ТашГТУ, 2023. – 25 с.
270. Мухаметджанова, Ш.А., Нуралиев, О.У., Рахматаллиев, Ш.А., Султанов, Х.Ш. Тепло- и массообмен в металлургических процессах: Методические указания к лабораторным работам / – Ташкент : ТашГТУ, 2023. – 52 с.
271. Мухаметджанова, Ш.А., Нуралиев, О.У., Рахматаллиев, Ш.А., Султанов, Х.Ш. Тепло- и массообмен в металлургических процессах:

- Методические указания к практическим занятиям / – Ташкент : ТашГТУ, 2023. – 80 с.
272. Berdiyarov, V.T., Matkarimov, S.T., Nosirxojayev, S.Q., Sulstonov, X.SH. Nodir metallar metallurgiyasi fanidan amaliy mashg'ulotlarni bajarish uchun uslubiy qo'llanma / – Toshkent : ToshDTU, 2023. – 76 b.
273. Бердияров, В.Т., Маткаримов, С.Т., Носирхужаев, С.К., Султанов, Х.Ш. Металлургия благородных металлов: Методические указания к практическим занятиям / – Ташкент : ТашГТУ, 2023. – 78 с.
274. Berdiyarov, V.T., Matkarimov, S.T., Nosirxojayev, S.Q., Sulstonov, X.SH. Nodir metallar metallurgiyasi fanidan laboratoriya ishlarini bajarish uchun uslubiy ko'rsatmalar / – Toshkent : ToshDTU, 2023. – 22 b.
275. Бердияров, В.Т., Маткаримов, С.Т., Носирхужаев, С.К., Султанов, Х.Ш. Металлургия благородных металлов: Методические указания к лабораторным работам / – Ташкент : ТашГТУ, 2023. – 78 с.