

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ИРКУТСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»



На правах рукописи

ШИПНИГОВ АНТОН АНДРЕЕВИЧ

**КУЧНОЕ СЕРНОКИСЛОТНО-ТИОЦИАНАТНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ
ОКИСЛЕННЫХ ЗОЛОТОУРАНОВЫХ РУД С ОДНОВРЕМЕННЫМ
ИЗВЛЕЧЕНИЕМ ЗОЛОТА И УРАНА**

Специальность 2.6.2. Metallургия черных, цветных и редких металлов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
Кандидат технических наук
А.В. Елифоров

Иркутск, 2026

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЯ ЗОЛОТА И УРАНА И СПОСОБЫ ИХ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИЗ РУД	12
1.1. Общие сведения о золоте и уране.....	12
1.2 Гидрометаллургия золота.....	15
1.2.1 Традиционные способы извлечения золота из руд и концентратов.....	15
1.2.2 Альтернативные нецианидные растворители золота	17
1.3 Гидрометаллургические способы извлечения урана из руд.....	22
1.4 Способы переработки золотоурановых руд	26
1.5 Выводы по главе 1	36
2 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СОВМЕСТНОГО СЕРНОКИСЛОТНО-ТИОЦИАНАТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЗОЛОТА И УРАНА	39
2.1 Термодинамика выщелачивания золота	39
2.1.1. Методика термодинамических расчетов процесса выщелачивания золота из руд и концентратов.....	42
2.1.2. Результаты расчетов и их обсуждение	46
2.2 Термодинамика выщелачивания урана.....	53
2.2.1. Исходные данные и методика термодинамических расчетов.....	53
2.2.2 Результаты расчетов и их обсуждение	56
2.3 Выводы по главе 2.....	58
3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ СОВМЕСТНОГО АГИТАЦИОННОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЗОЛОТА И УРАНА ИЗ РУДЫ СЕРНОКИСЛЫМИ ТИОЦИАНАТНЫМИ РАСТВОРАМИ	60
3.1 Окисленная золотоурановая руда как объект исследования	60
3.1.1. Исследование вещественного состава руды	60
Минеральный состав руды.....	61
3.1.2. Золото и его упорность в руде.....	64
3.2 Методика лабораторных исследований по агитационному выщелачиванию золота и урана	67

3.3 Определение оптимальных параметров сернокисотно-тиоцианатного выщелачивания.....	70
3.3.1 Определение оптимальной концентрации серной кислоты.....	70
3.3.2. Определение оптимальной концентрации тиоцианата.....	74
3.3.3. Определение оптимальной концентрации железа (III).....	77
3.3.4. Выбор оптимального окислителя.....	79
3.3.5. Определение влияния продолжительности и температуры процесса на выщелачивание золота и урана.....	82
3.4 Выводы по главе 3.....	85
4 УКРУПНЕННО-ЛАБОРАТОРНЫЕ (ПИЛОТНЫЕ) ИСПЫТАНИЯ ПО СОВМЕСТНОМУ КУЧНОМУ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЮ ЗОЛОТА И УРАНА СЕРНОКИСЛЫМИ ТИОЦИАНАТНЫМИ РАСТВОРАМИ	88
4.1. Методика укрупненно-лабораторных испытаний	88
4.2 Результаты укрупненно-лабораторных испытаний и их обсуждение.....	91
4.3 Выводы по главе 4.....	100
5 ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ ОКИСЛЕННОЙ ЗОЛОТОУРАНОВОЙ РУДЫ СЕРНОКИСЛЫМИ ТИОЦИАНАТНЫМИ РАСТВОРАМИ.....	102
5.1 Рекомендуемая технологическая схема переработки и выбор основного технологического оборудования	102
5.2 Техничко-экономическая оценка предлагаемого сернокисотно- тиоцианатного выщелачивания золота и урана	108
5.2.1. Исходные данные для технико-экономических расчетов	108
5.2.2. Расчет себестоимости переработки руды кучным сернокисотно- тиоцианатным выщелачиванием	108
5.3 Выводы по главе 5.....	114
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	115
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	120
Приложение А – Акт внедрения в учебный процесс	135

Приложение Б – Патент на изобретение №2791169	136
Приложение В – Акт укрупненно-лабораторных испытаний	137
Приложение Г – Сертификат ионообменной смолы	138
Приложение Д – Патент на изобретение №2811640	139

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

В современных условиях истощения запасов богатых и легкообогатимых руд благородных и редких металлов, вовлечение в отработку забалансовых, техногенных и комплексных месторождений становится стратегической задачей горнодобывающей отрасли. Особое место среди такого сырья занимают смешанные золотоурановые руды. Традиционные технологии переработки таких руд зачастую направлены на извлечение лишь одного компонента, что приводит к безвозвратным потерям второго и снижению общей рентабельности производства.

Стандартные схемы, основанные на цианировании золота и сернокислотном выщелачивании урана, не всегда применимы к комплексному сырью из-за их высокой стоимости, технологической несовместимости (разный pH среды) и значительной экологической нагрузки. Применение цианидов требует создания сложных систем обезвреживания и исключает возможность одновременного извлечения урана в одной технологической стадии из-за необходимости поддержания высоких значений pH.

Использование кислых тиоцианатных растворов открывает новые перспективы для создания единой технологии совместного извлечения золота и урана и способствует преодолению недостатков традиционной схемы переработки золотоурановых руд. Тиоцианат-ион является эффективным альтернативным реагентом, способным в кислой среде ($\text{pH} < 3$) образовывать прочные комплексы с золотом. В качестве окислителя в данном случае могут служить ионы железа (III), присутствующие в растворе при сернокислотном выщелачивании, при котором железо переходит в раствор. Это создает условия для термодинамической совместимости процессов выщелачивания золота и урана в рамках одного цикла.

Метод кучного выщелачивания является наиболее экономически оправданным для переработки бедных и окисленных руд благодаря низким капитальным и эксплуатационным затратам. Однако его применение для золотоуранового сырья сдерживается явлениями пассивации поверхности металлов

и недостаточно изученным механизмом взаимодействия реагентов в условиях длительного орошения штабеля.

Актуальность работы подтверждается также ее соответствием приоритетными направлениями развития науки, технологий и техники РФ и отвечает Стратегии развития минерально-сырьевой базы Российской Федерации до 2035 года (Распоряжение Правительства РФ от 22.12.2018 № 2914-р) в части повышения эффективности освоения известных месторождений путем внедрения современных технологий переработки, обогащения и комплексного извлечения полезных ископаемых.

Степень разработанности проблемы

Несмотря на существование классических подходов к отдельной переработке золото- и урансодержащего сырья, до настоящего времени недостаточно изучен комплексный вопрос одновременного перевода золота и урана в раствор в условиях кучного выщелачивания. В литературе практически отсутствуют систематизированные данные о закономерностях совместного растворения этих металлов сернокислыми тиоцианатными растворами.

Значительный вклад в развитие гидрометаллургического извлечения золота и урана, процессов кучного выщелачивания, а также химии и технологии применения тиоцианатных систем в металлургии внесли отечественные и зарубежные ученые: И.Н. Плаксин, С.Б. Леонов, С.В. Баликов, В.Е. Дементьев, Г.И. Войлошников, А.Г. Холмогоров, О.Н. Кононова, Б.Н. Ласкорин, Ю.В. Нестеров, С.А. Fleming, J.A.D. Barbosa-Filho, A.J. Monhemius, Mike D. Adams и другие.

Однако, несмотря на достигнутые успехи, вопросы сопряженного поведения золота и урана в едином технологическом цикле применительно к процессам кучного выщелачивания остаются открытыми. Возникает необходимость в проведении исследований, направленных на физико-химическое обоснование и разработку принципиальной технологической схемы, обеспечивающей одновременный перевод металлов в единый продуктивный раствор для их последующего раздельного извлечения.

Цель работы

Физико-химическое обоснование и разработка принципиальной технологической схемы переработки окисленной золотоурановой руды методом кучного выщелачивания с использованием сернокислых тиоцианатных растворов, обеспечивающей одновременный перевод золота и урана в единый продуктивный раствор для их последующего раздельного извлечения.

Задачи работы

- анализ современного состояния технологий извлечения золота и урана из рудного сырья;
- проведение термодинамических расчетов и физико-химическое обоснование процессов выщелачивания золота тиоцианатными растворами в присутствии комплексных соединений Fe(III) и сернокислотного растворения урана;
- изучение вещественного состава и технологических свойств исследуемой золотоурановой руды;
- разработка методики совместного выщелачивания золота и урана сернокислыми тиоцианатными растворами и определения оптимальных параметров агитационного выщелачивания;
- проведение укрупненно-лабораторных испытаний по совместному кучному выщелачиванию золота и урана сернокислыми тиоцианатными растворами;
- разработка принципиальной технологической схемы для переработки золотоурановых руд методом кучного выщелачивания сернокислыми тиоцианатными растворами;
- выполнение технико-экономической оценки предлагаемых технологических решений.

Научная новизна

Доказана возможность совместного одностадийного сернокислотно-тиоцианатного выщелачивания золота и урана из окисленных золотоурановых руд с переводом их в единый продуктивный раствор с возможной последующей

раздельной сорбцией.

Доказана возможность растворения простого тиоцианта золота (I) AuSCN в присутствии свободного тиоцианат-иона (SCN^-), ионов Fe(III) и тиоцианатных комплексов железа ($[\text{FeSCN}]^{2+}$, $[\text{Fe(SCN)}_2]^+$, Fe(SCN)_3 , $[\text{Fe(SCN)}_4]^-$) в температурном диапазоне 298–358 К для минимизации потерь золота.

Теоретически доказано преимущественное образование в многокомпонентной системе «уран – сульфат – тиоцианат» уранил-сульфатов над образованием сульфатов и тиоцианатов урана.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы заключается в термодинамическом обосновании возможности растворения золота и предотвращения его потерь в виде простого тиоцианата золота (I) в присутствии свободного тиоцианат-иона, ионов Fe(III) и тиоцианатных комплексов железа(III) в интервале температур 298–358 К, а также в теоретическом доказательстве преимущественного образования уранил-сульфатов над сульфатами и тиоцианатами урана в многокомпонентной системе «уран – сульфат – тиоцианат».

Разработан одностадийный способ совместного сернокислотно-тиоцианатного выщелачивания золота и урана из комплексного сырья, позволяющий упростить технологическую схему и снизить эксплуатационные затраты (патент РФ на изобретение № 2791169). Установлены оптимальные параметры $\text{pH} < 3$, концентрация серной кислоты 5–50 г/дм³, концентрация SCN^- – 0,1–0,3 г/дм³, концентрация ионов Fe(III) – 1–5 г/дм³, температура процесса 40–95 °С. При данных условиях извлечение золота составляет 86–90 %, а попутное извлечение урана – 68–70 %.

Оптимизированы расходы реагентов за счет строгого контроля мольных и массовых соотношений ионов $\text{Fe}^{3+}/\text{SCN}^-$ и $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SCN}^-$, что позволяет оптимизировать переработку золотоурановых руд (патент РФ на изобретение № 2811640).

Рекомендованы принципиальная технологическая схема и оборудование для совместного одностадийного выщелачивания золота и урана из окисленной золотоурановой руды с последующей отдельной сорбцией ценных компонентов: золота – на активированный уголь, урана – на ионообменную смолу. При оптимальных параметрах ($\text{pH} < 3$, концентрация серной кислоты 5–10 г/дм³, концентрация SCN^- – 0,5 г/дм³, концентрация ионов Fe(III) – 1–3 г/дм³, температура процесса 25 °С). При данных условиях извлечение золота составляет 86–90 %, а попутное извлечение урана – 54,8 %.

Полученные в работе теоретические и экспериментальные результаты представляют научно-практический интерес для промышленного производства (имеется акт укрупненно-лабораторных испытаний в АО «Иргиредмет»).

Оценена эффективность предложенных технологических решений по совместному выщелачиванию золота и урана: себестоимость переработки 1 т руды составляет 741 руб. (без учета затрат на стадии рудоподготовки, отсыпки рудного штабеля и переработки насыщенных сорбентов).

Результаты диссертационной работы внедрены в учебный процесс ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет» при подготовке обучающихся по направлению «Металлургия».

Методы исследований

При выполнении работы использован комплекс современных аналитических методов: пробирный анализ (для определения содержания золота в твердой фазе), атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС) и масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) (для анализа жидких и твердых фаз), рентгенофазовый (РФА) и дифрактометрический анализы (для изучения минерального и элементного состава руды), а также титриметрические методы анализа технологических растворов для определения остаточных концентраций серной кислоты и ионов Fe(II) и Fe(III) .

Положения, выносимые на защиту

- Термодинамические закономерности совместного выщелачивания

золота и урана в сернокислых тиоцианатных системах, обосновывающие принципиальную возможность одновременного извлечения металлов и высокую устойчивость их растворенных форм в едином продуктивном растворе.

- Оптимальные параметры совместного агитационного выщелачивания золота и урана, обеспечивающие высокую эффективность извлечения металлов при температура – 65 °С, концентрации, г/дм³: H₂SO₄ – 10–15, SCN⁻ – 0,5 и Fe(III) 1–3 г/дм³. Продолжительность выщелачивания золота – 15–30 мин, урана – 6 ч, поддержание окислительно-восстановительного потенциала на уровне 0,49–0,51 В достигается введением диоксида марганца в качестве окислителя.

- Результаты укрупненно-лабораторных испытаний по совместному кучному выщелачиванию золота и урана из окисленной золотоурановой руды сернокислыми тиоцианатными растворами, подтверждающие, что ценные компоненты переходят в единый продуктивный раствор с извлечением за 90 суток на уровне 90 % (для золота) и 50 % (для урана), из которого далее осуществляется их раздельное извлечение: золота – на активированный уголь, а урана – на ионообменную смолу.

- Принципиальная технологическая схема совместного выщелачивания золота и урана по технологии кучного выщелачивания.

- Техничко-экономическая оценка предлагаемых технологических решений.

Степень достоверности результатов исследований подтверждается использованием аттестованных физических (инструментальных) и физико-химических методов анализа, применением современных средств измерений, статистической обработки результатов исследований, сходимостью результатов лабораторных и укрупненно-лабораторных исследований.

Личный вклад автора заключается в постановке цели и задач исследований, выполнении экспериментов по агитационному и кучному выщелачиванию золота и урана с одновременным переводом их в раствор, проведении теоретических расчетов физико-химических закономерностей совместного выщелачивания

металлов из окисленной золотоурановой руды, а также в анализе и обобщении полученных результатов.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы обсуждались на XI Междунар. научн.-практич. конф. ЦНИГРИ «Новые методы оценки и прогноза месторождений стратегических видов минерального сырья» (г. Москва, 12–15 апреля 2022 г.); Междунар. совещании «Плаксинские чтения – 2022» (г. Владивосток, 4–7 октября 2022 г.); Междунар. совещании «Плаксинские чтения – 2023» (г. Москва, 3–6 октября 2023 г.); Междунар. конф. «World Gold Conference – 2023» (г. Шэньян, Китай, 4–7 сентября 2023 г.); Всерос. науч.-практ. конф «Золото. Полиметаллы. XXI век: устойчивое развитие» (г. Челябинск, 02–03 марта 2022 г.); XXVII Междунар. науч.-техн. конф. «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья» (г. Екатеринбург, 07–08 апреля 2022 г.).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 17 печатных трудов, в том числе 3 статьи в рецензируемых научных журналах из Перечня изданий, рекомендованных ВАК РФ (1 издание индексируется международной наукометрической базой данных Scopus); имеются 2 патента РФ на изобретения, а также работы в сборниках научных трудов и материалах Международных и Всероссийских научно-практических конференций.

Благодарности. Автор выражает благодарность научному руководителю, к.т.н. Епифорову Александру Владимировичу, коллективу лаборатории металлургии АО «Иргиредмет», заведующей кафедрой металлургии цветных металлов «ИРНИТУ» д.т.н., профессору Немчиновой Нине Владимировне и всему профессорско-преподавательскому составу кафедры металлургии цветных металлов «ИРНИТУ» за помощь при выполнении диссертационной работы.

1 ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЯ ЗОЛОТА И УРАНА И СПОСОБЫ ИХ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИЗ РУД

1.1. Общие сведения о золоте и уране

Золото относится к группе драгоценных [1, 2] металлов и имеет плотность 19,3 г/см³. Температура плавления составляет 1064 °С.

С химической точки зрения золото относится к инертным (драгоценным) металлам. Золото не подвержено окислению и коррозии. Однако стоит отметить, что золото активно растворяется в присутствии комплексообразователей, таких как цианид, тиоцианат, тиосульфат, тиомочевина и др. [1–5].

Основным источником для получения золота служат рудные месторождения. Зачастую они содержат сопутствующие ценные компоненты: серебро, медь, никель, уран и свинец, что определяет их комплексность.

Г.В. Седельникова [6] предлагает классифицировать данные руды на сложные по составу шесть технологических групп. В основу ее деления положены такие факторы, как морфология и гранулометрия золота, минеральные ассоциации, наличие вредных примесей и степень гипергенных изменений. К ним относятся золото-кварцевые и сульфидные типы с легкоизвлекаемым металлом, золото-мышьяковые формы с тонкодисперсным включением золота, а также золото-серебряные, полиметаллические, сурьмяные руды и образования кор выветривания.

Иной принцип классификации, базирующийся на составе попутных ценных элементов, предложен В.И. Зеленовым [7]. Согласно его концепции, выделяются золотые, золото-серебряные, медно-пиритные, сурьмяные, а также специфические золото-урановые и теллур-пиритные разновидности руд.

Вопросы технологической перерабатываемости и сложности извлечения наиболее детально отражены в классификации В.В. Лодейщикова [8], где ключевым критерием выступает технологическая упорность минерального сырья (рисунок 1.1). Автор выделяет три основных фактора упорности: ФД — руды с физической депрессией золота (как правило, тонковкрапленные); ХД — руды с

химической депрессией драгоценного металла, обусловленной наличием примесей меди, мышьяка или сурьмы, активно взаимодействующих с цианидом; СА – руды с повышенной сорбционной активностью (углистые руды), вызывающие явление «прег-роббинга» (самопроизвольного переосаждения золота).

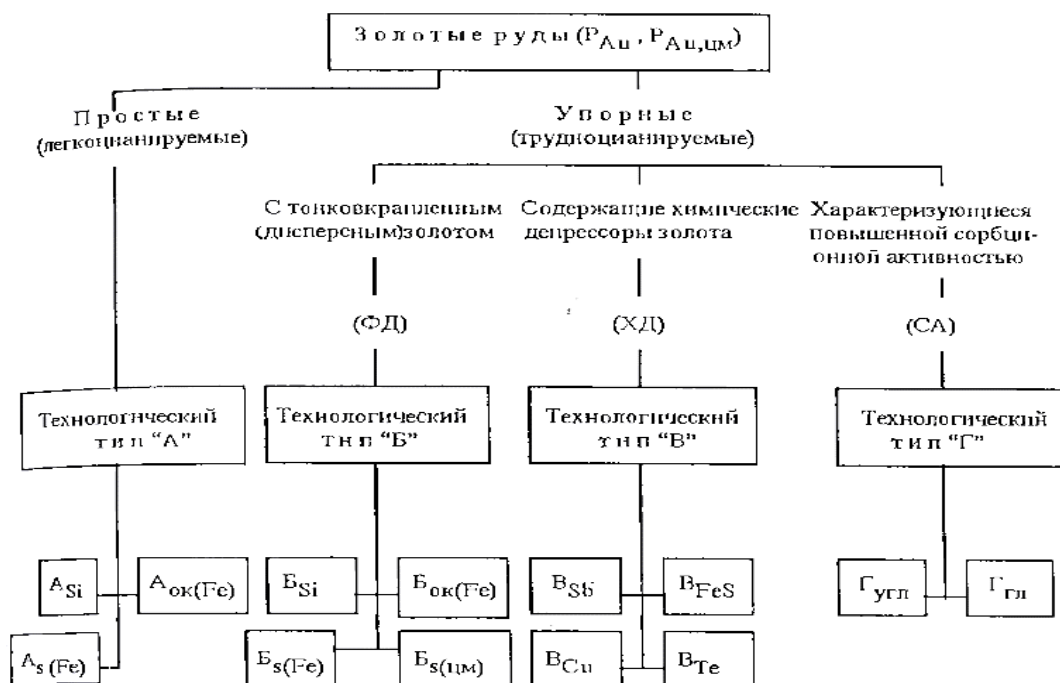


Рисунок 1.1 – Классификация золотосодержащих руд по мнению Лодейщикова В.В. [8]

В рамках рассматриваемой систематизации золотосодержащее сырье классифицируют на две категории: легкообогатимое (тип А), характеризующееся высокой эффективностью прямого цианирования, и упорное (трудноизвлекаемое). Последняя категория разделена на три технологические подгруппы. К типу Б отнесены руды с тонкодисперсным (субмикроскопическим) золотом. Тип В объединяет минеральные ассоциации, переработка которых осложнена пассивацией драгоценного металла или повышенным расходом реагентов из-за присутствия активных цианисидных примесей.

Уран относится к группе редких металлов с плотностью 19 г/см³. В чистом виде имеет характерный серебристо-белый блеск, однако при контакте с кислородом поверхность быстро окисляется и тускнеет. Температура плавления составляет 1130 ± 1 °С [9, 10].

С химической точки зрения уран относится к активным металлам, он легко вступает в реакции почти со всеми неметаллическими элементами и служит основой для множества интерметаллических соединений [10].

В химических соединениях уран проявляет исключительно положительные степени окисления, варьирующиеся в диапазоне от +2 до +6. Наибольшей стабильностью и распространенностью характеризуются состояния со степенью окисления +4 и +6. При нахождении в водных средах шестивалентный уран преимущественно существует в форме устойчивого катиона UO_2^{2+} [11, 12].

Согласно минералогическим справочникам, известно около двухсот урановых и урансодержащих минералов. Систематизация уранового сырья по генетическим и товарным признакам представлена в таблицах 1.1 и 1.2 [11].

Таблица 1.1 – Классификация урановых руд по типу минерализации и химическому составу вмещающих пород

Критерий классификации	Тип руды/Класс минерализации
По типу минерализации	Первичные
	Окисленные
	Смешанные
По химическому составу	Карбонатная
	Железо-окисная
	Силикатная
	Сульфидная
	Каустобиолевая

Таблица 1.2 — Классификация руд по содержанию полезного компонента

Класс руды	Содержание, %
Забалансовая	<0,015
Бедная	<0,1
Рядовая	0,10-0,25
Средняя	0,25-0,50
Богатая	0,50-1,00
Очень богатая	>1,00

Добыча урана рентабельна, если его содержание в руде составляет не менее 0,5 %. Если содержание урана в руде менее 0,015 % (150 г/т), его добыча осуществляется в качестве попутного продукта [13, 14].

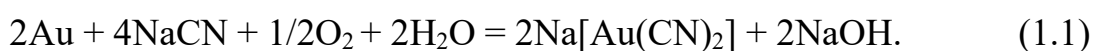
1.2 Гидрометаллургия золота

1.2.1 Традиционные способы извлечения золота из руд и концентратов

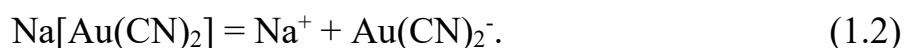
Процесс гидрометаллургического извлечения золота из минерального сырья и продуктов его обогащения основан на селективном растворении металла с использованием различных реагентов [15, 16]. Данное взаимодействие представляет собой гетерогенный процесс, целью которого является перевод драгоценного металла в жидкую фазу в форме растворимых комплексных соединений [16, 17].

Несмотря на активный поиск альтернативных растворителей, основным реагентом в современной мировой практике гидрометаллургического извлечения остается цианид [18].

Механизм растворения золота в цианидсодержащих средах реализуется в присутствии окислителя (растворенного кислорода) и описывается уравнением реакции (1.1):



В ходе представленного взаимодействия золото переходит в жидкую фазу, образуя устойчивый дицианоаурат натрия (I). Данное соединение в водных средах подвергается диссоциации с высвобождением соответствующих ионов согласно реакции 1.2:



При комплексной переработке руд и продуктов их переработки гидрометаллургическим методом важнейшим является вопрос о применяемом растворителе. При подборе растворителя прежде всего следует исходить от следующих требований [19]:

- 1) максимально возможное избирательное выщелачивание полезных компонентов из руд и концентратов;
- 2) отсутствие нежелательных вторичных реакций между растворителем и вмещающими породами;
- 3) экономическая эффективность – стоимость реагента и его доступность;
- 4) экологическая безопасность – минимизация негативного воздействия на

окружающую среду;

5) технологическая совместимость — возможность интеграции в существующий производственный процесс;

6) стабильность раствора — сохранение свойств реагента в течение всего процесса переработки.

Выбор конкретной гидрометаллургической технологии — будь то кучное [20–22], агитационное [23] или сорбционное выщелачивание [23–27] — определяется содержанием металла, минералогией руды и масштабом месторождения.

В зависимости от технологических особенностей выделяют следующие виды сорбционных процессов при агитационном выщелачивании.

Сорбционное выщелачивание с предварительным выщелачиванием (процесс CIP/RIP — Carbon in pulp / Resin in Pulp). Технология применяется при переработке окисленных руд. Сорбционное выщелачивание без предварительного выщелачивания (процесс CIL/RIL — Carbon in leaching / Resin in leaching). Метод используется для извлечения золота из упорных руд с высоким содержанием органического углерода [28].

Однако для переработки бедных и забалансовых руд строительство дорогостоящих фабрик экономически нецелесообразно. В таких случаях альтернативой выступает метод *кучного выщелачивания*, который отличается относительной простотой аппаратного оформления и эффективен при переработке крупнодробленого бедного рудного сырья.

Реализация кучного выщелачивания включает последовательное проведение следующих технологических операций:

Подготовка руды: начальный этап технологической цепочки включает операции дробления и грохочения исходной руды. В зависимости от физико-механических свойств руды применяется окомкование, направленное на оптимизацию фильтрационных свойств руды.

Монтаж защитного основания: на уплотненный грунт последовательно укладывают слой глины и песчаную подушку, поверх которых размещается

полиэтиленовый экран и защитный слой дробленой породы. По контуру площадки возводится удерживающая дамба, изолированная пленкой и защищенная от механических повреждений слоем руды.

Сооружение штабеля: укладка минерального сырья на подготовленную площадку осуществляется специализированными комплексами (стакерами) с последующим выравниванием поверхности бульдозерной техникой для обеспечения равномерного распределения оросительных растворов.

Орошение рудной массы: подача выщелачивающих растворов производится через системы разбрызгивания (воблеры) или капельных эмиттеров.

Выделение ценного компонента: извлечение драгоценного металла из жидкой фазы осуществляется методами сорбции на активированный уголь (технология CIS — Carbon in solution) или селективные ионообменные смолы (RIS — Resin in solution) [28].

1.2.2 Альтернативные нецианидные растворители золота

Тиосульфат

Как ранее было отмечено, цианид в настоящее время остается главным растворителем золота в мировой золотоизвлекательной промышленности.

Однако экологический фактор, связанный с использованием цианида, обуславливает поиск альтернативных нецианидных растворителей, образующих устойчивые комплексы золота.

В таблице 1.3 представлены возможные реагенты-растворители золота, а также условия, при которых целесообразно их применение [3].

Таблица 1.3 – Перечень реагентов-растворителей золота

Реагент	Комплексообразователь	Комплекс золота	Константа устойчивости ($\lg \beta$)	$E^0 \text{ Au}^{n+}/\text{Au}^0$, В	pH
Цианид	CN^-	$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	38,3	-0,57	>9
Тиосульфат	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	28,7	0,17	8-9
Тиомочевина	$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	$[\text{Au}(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_2]^+$	23,3	0,38	<3
Хлорид	Cl^-	$[\text{AuCl}_2]^-$	9,1	1,11	<3
		$[\text{AuCl}_4]^-$	25,3	1,0	
Бромид	Br^-	$[\text{AuBr}_2]^-$	12,0	0,98	5-8

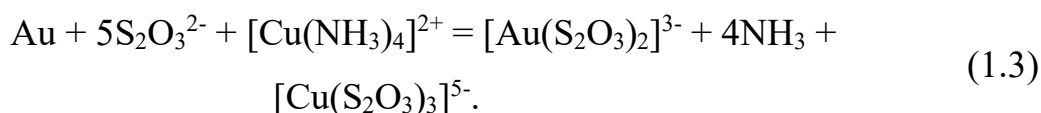
		$[\text{AuBr}_4]^-$	32,8	0,97	
Йодид	I^-	$[\text{AuI}_2]^-$	18,6	0,58	5-9
		$[\text{AuI}_4]^-$	47,7	0,69	
Гидросульфид	HS^-	$[\text{Au}(\text{HS})_2]^-$	29,9	-0,25	<9
Аммиак	NH_3	$[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$	13,0	0,57	>9
Тиоцианат	SCN^-	$[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$	17,1-19,2	0,66	<3
		$[\text{Au}(\text{SCN})_4]^-$	42,0-43,9	0,66	
Сульфит	SO_3^{2-}	$[\text{Au}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$	15,4	0,77	>4

Из данных, представленных в таблице 1.3, стоит отметить несколько реагентов, а именно: тиосульфат, тиомочевину, хлорид и тиоцианат.

Для тиосульфатной системы было предложено несколько различных окислителей, включая кислород, аммиачные комплексы меди, кобальта и железа. Из них наиболее широко изучена система аммиачного выщелачивания тиосульфатом, катализируемой медью [29, 30].

Установлено, что введение ионов меди и аммония способствует снижению энергии активации до 15,54 кДж/моль, в то время как в их отсутствии данный показатель возрастает до 27,99 кДж/моль [29]. Важным технологическим ограничением является концентрация ионов меди (II): при превышении порога в 0,06 г/дм³ начинается нежелательная реакция окисления тиосульфата до тетра- и тритионат-ионов [30]. Образование данных побочных продуктов приводит к разрушению реагента, что существенно замедляет перехода золота в жидкую фазу.

Основными факторами, определяющими эффективность тиосульфатного выщелачивания, являются концентрация тиосульфат-ионов и уровень pH среды, который регулируется добавлением аммиака. В ходе реакции (1.3) золото переходит в раствор, образуя устойчивые тиосульфатные комплексы [31–37]:

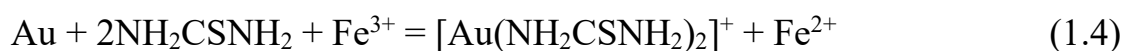


Ряд исследователей [38–40] подтвердили, что извлечение золота ускоряется при введении ионов меди (II) в строгом диапазоне концентраций (0,06–0,07 г/дм³). При этом аммиак играет важную роль: он стабилизирует медь (II), предотвращая ее выпадение в осадок или преждевременное восстановление.

Мировым эталоном промышленного внедрения тиосульфатной технологии является гидрометаллургический комплекс компании «Barrick Gold» (США, месторождение Goldstrike) [40, 41], где метод «смола в пульпе» успешно применяется для переработки упорных углистых золотосодержащих руд [41]. На полупромышленном уровне и в рамках пилотных испытаний данный метод в разное время успешно апробировался учеными ведущих мировых научно-исследовательских институтов и специалистами компании (в частности, CSIRO в Австралии [42] и рядом исследовательских центров в КНР) [43, 44] как экологически безопасная альтернатива цианированию для извлечения золота из бедных и технологически сложных для переработки типов сырья [45].

Тиомочевина

Тиомочевина образует с золотом прочные катионные комплексы ($\lg K - 23,3$) [46, 47] в присутствии окислителя – ионов Fe(III) в сернокислых растворах при $\text{pH} < 3$ согласно реакции (1.4) [48, 49]:



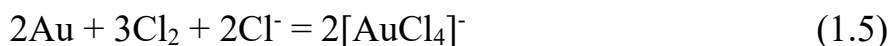
Кроме того, благодаря высокой комплексообразующей способности тиомочевины и положительному заряду комплекса эти свойства применяются для десорбции золота с анионитов после его извлечения как из цианидных, так и из тиосульфатных и тиоцианатных растворов [49]. Серная кислота не влияет на скорость и не участвует в растворении золота. Кислота нужна только для стабильности комплекса тиомочевины с золотом при $\text{pH} \leq 4$. Также кислая среда мешает выпадению в осадок сульфата железа (III), который выступает окислителем процесса.

Практическая реализация данного метода в полупромышленном масштабе для переработки упорных сульфидных руд была осуществлена на руднике «Salsigne» (Франция), где тиомочевина применялась для переработки флотационных концентратов, характеризующихся сложным химическим составом [50].

Хлорид

Технологии хлорирующего обжига и последующего хлорного выщелачивания золота составляли основу гидрометаллургических технологий извлечения драгоценных металлов еще до появления цианистого процесса [51].

Согласно данным современных литературных источников [52, 53], выщелачивание золота хлорсодержащими реагентами базируется на совместном применении газообразного хлора и солей соляной кислоты (хлоридов). Окислительное растворение металла в таких системах протекает с образованием комплексного аниона $[\text{AuCl}_4]^-$ при $\text{pH} < 3$ согласно реакции (1.5) [54]:



Выщелачивание золота хлорсодержащими реагентами по сравнению с цианированием обеспечивает высокую скорость растворения золота и образование устойчивых хлоридных комплексов [55]. Однако широкое промышленное внедрение процессов с использованием хлорсодержащих реагентов сдерживается такими негативными факторами, как высокая коррозионная активность среды и значительные энергозатраты на производство газообразного хлора [56].

Примером применения технологии выщелачивания хлорсодержащими реагентами является процесс PLATSOL (SGS Lakefield Research, Канада) на месторождении «NorthMet» (PolyMet Mining, США) [57]. Проведены пилотные испытания по переработке медно-никелевых концентратов с сопутствующим извлечением драгоценных металлов [58]. Показана высокая эффективность технологии: извлечение золота и металлов платиновой группы (МПП) составило более 95 %.

Также данные растворы перспективны для подземного выщелачивания (ПВ) золота и МПП. Применение ПВ позволяет извлекать эти металлы из глубоко залегающих или бедных руд напрямую через скважины, без подъема горной массы [59].

Тиоцианат

Тиоцианат является одним из альтернативных цианидному выщелачиванию золота реагентом, работающий в кислой среде. Тиоцианат-ион имеет высокую устойчивости даже при $\text{pH} = 1$ [60–62].

Перспективным направлением в переработке руд и концентратов сложного химического состава является технология тиоцианатного выщелачивания [63]. Применение тиоцианата исключает необходимость проведения дорогостоящих операций промывки и нейтрализации кислой среды. В качестве наиболее оптимального окислителя в данной системе выступают ионы Fe(III) , обеспечивающие поддержание окислительно-восстановительного потенциала системы в интервале 0,49–0,51 В [64].

Присутствие ионов Fe(III) в данном диапазоне потенциалов является термодинамически необходимым условием для протекания реакций окисления золота и его перевода в жидкую фазу в виде тиоцианатных комплексов. При этом стабильность системы обеспечивается за счет сохранения избыточного соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм железа $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] > 1$ [65].

Источником ионов железа в системе могут служить как продукты растворения минеральных компонентов исходного сырья в кислой среде, так и специально вводимые соли Fe(III) . При этом регенерация и поддержание требуемой концентрации трехвалентного железа в процессе выщелачивания осуществляются путем окисления Fe(II) растворенным кислородом или пероксидом водорода. Выщелачивание золота тиоцианатом в присутствии ионов Fe(III) протекает с образованием устойчивых комплексных соединений согласно уравнениям реакций (1.6), (1.7). Для реализации данного процесса необходимо поддержание кислого режима среды, характеризующегося величиной $\text{pH} < 3,0$, что обеспечивает устойчивость образующихся тиоцианатных комплексов в растворе. Роль окислителя в рассматриваемой системе выполняют ионы Fe(III) [60]:





При этом нагрев тиоцианатных растворов до 80–85 °С повышает интенсивность извлечения золота, что позволяет использовать данный реагент в процессах высокотемпературного агитационного выщелачивания драгоценного металла. Извлечение золото-тиоцианатного комплекса из полученных продуктивных растворов осуществляют методами ионного обмена [66, 67] или сорбции на активированный уголь.

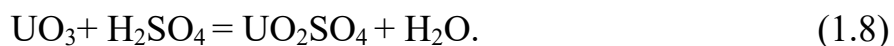
Эффективность тиоцианата подтверждена испытаниями компании АО «Южуралзолото Группа Компаний» (Российская Федерация) [68].

1.3 Гидрометаллургические способы извлечения урана из руд

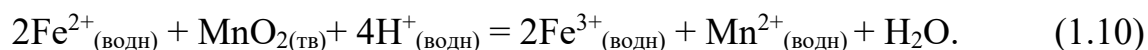
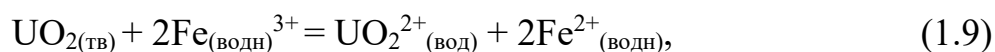
Процессы гидрометаллургической переработки урансодержащих руд основываются на использование сернокислых или содовых (карбонатных) растворов. Также для повышения эффективности извлечения применяются методы интенсификации процесса: обжиг, автоклавное окисление, а также применение окислителей [69].

Несмотря на экономическую привлекательность сернокислотного способа, обусловленную доступностью и низкой стоимостью реагента, выбор данной технологии напрямую зависит от минерального состава перерабатываемого сырья. Присутствие в руде четырехвалентного урана не ограничивает применение серной кислоты, однако требует обязательного введения в технологический цикл окислителей для перевода металла в растворимое шестивалентное состояние. Главным же ограничением для использования кислых сред является высокое содержание карбонатных минералов, которые вызывают чрезмерный нецелевой расход серной кислоты, что делает процесс экономически нецелесообразным и вынуждает переходить на содовые методы выщелачивания.

Применение серной кислоты в мировой практике объясняется ее доступностью, умеренной стоимостью и низкой летучестью. В частности, высокая эффективность данного реагента проявляется при растворении соединений шестивалентного урана, протекающем по реакции (1.8):

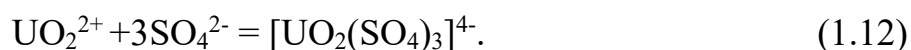
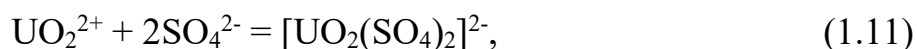


Процесс сернокислотного выщелачивания оксида четырехвалентного урана характеризуется низкой динамикой выщелачивания. Для интенсификации процесса в качестве основного окислителя используют ионы Fe(III), переходящего в раствор непосредственно из обрабатываемой руды [70–72]. ОБП раствора должен поддерживаться в интервале 0,45–0,50 В, что обеспечивается поддержанием соотношения концентраций ионов $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] > 1$. Для выполнения этого условия образующиеся ионы Fe(II) повторно окисляют до Fe(III) с использованием различных окислителей, например, диоксида марганца согласно реакциям (1.9), (1.10):



В промышленной практике наиболее распространенным и экономически оправданным решением является применение природного концентрата марганцевых руд (пиролюзита) с содержанием диоксида марганца на уровне 40–50 % масс., что обусловлено его доступностью и низкой стоимостью.

Образующийся в результате окисления и растворения рудных минералов уранил-ион (UO_2^{2+}) мгновенно связывается присутствующими в избытке сульфатом. Вследствие этого в сернокислых продуктивных растворах уран присутствует чаще всего именно в форме устойчивых анионных комплексов, образование которых протекает ступенчато по реакциям (1.11), (1.12) [73]:



При этом преобладание и стабильное существование указанных анионных комплексов наблюдается в диапазоне $\text{pH} = 1\text{--}2$, в то время как свободный катион уранила UO_2^{2+} доминирует при более высоких значениях кислотности, соответствующих $\text{pH} = 2,9\text{--}3,0$.

В настоящее время применяются различные технологии по переработке урановых руд:

КВ: применяется при переработке руды с содержанием урана менее 0,12 %

[74].

Данный процесс осуществляют при температуре окружающей среды, что обуславливает его значительную продолжительность, достигающую нескольких месяцев.

Переработку продуктивных растворов осуществляют методом ионного обмена с использованием ионообменных смол или экстракцией [75–78]. Ионный обмен чаще всего проводят с применением сильноосновных анионитов [78], которые селективно извлекают образующиеся в сульфатных средах комплексные анионы урана $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ и $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$ [79].

Жидкостную экстракцию осуществляют с использованием органических растворителей, таких как третичные амины или фосфорорганические соединения [80], что обеспечивает высокую чистоту получаемых регенератов даже при переработке растворов со сложным солевым составом [81].

Для извлечения урана из насыщенной анионообменной смолы традиционно применяются концентрированные растворы серной или азотной кислот [82].

ПВ: применяется при переработке руды с содержанием урана менее 0,15 % (рисунок 1.2) [83].

Как и в случае с кучным выщелачиванием, данный процесс ведут при температуре окружающей среды, что обуславливает его значительную продолжительность, достигающую нескольких месяцев.

Переработку продуктивных растворов, подаваемых насосами из растворосборников, осуществляют методом ионного обмена на сорбционных колоннах. Для этого рудный массив в течение двенадцати месяцев подвергают динамическому орошению сернокислыми растворами с концентрацией кислоты 3–5 г/дм³ и плотностью до 5 дм³/(ч·м²), чередуя его со стадиями выстаивания. Активную стадию завершают при снижении концентрации урана в растворе до 20–30 мг/дм³, после чего проводят отмывку блока маточными растворами сорбции и 20–суточную технологическую паузу для максимального извлечения металла.

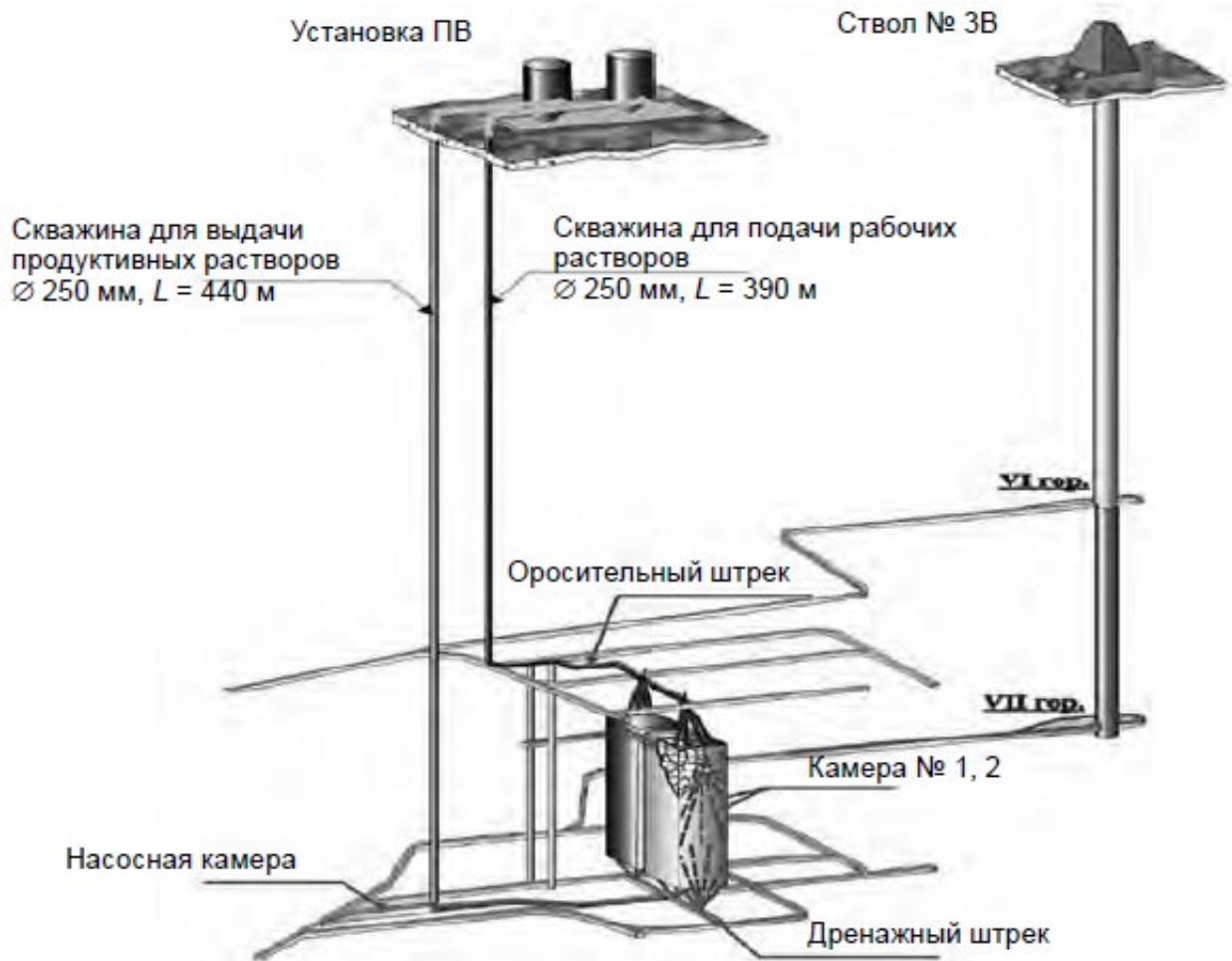


Рисунок 1.2 – Схема подземного выщелачивания на руднике «Глубокий»
Приаргунского производственного горно-химического объединения

Чановое выщелачивание (ЧВ): технологический цикл фабричной переработки урана начинается с дробления, измельчения и гидроциклонирования руды. Сгущенный слив гидроциклонов крупностью 0,3–0,5 мм направляется на агитационное выщелачивание, которое, в отличие от кучного и подземного, чаще всего проводят при интенсивном нагреве до 90–95 °С или в автоклавных условиях при температуре выше 100 °С и повышенном давлении. После завершения растворения пульпу подвергают противоточной репульпационной отмывке, а осветленные продуктивные растворы поступают на стадию сорбционного извлечения урана [84].

Как правило, для ЧВ подходят богатые руды и концентраты с содержанием более 0,50 %.

1.4 Способы переработки золотоурановых руд

1.4.1 Традиционные схемы переработки золотоурановых руд

Технологические схемы переработки золотоурановых руд базируются на комбинации четырех процессов: сернокислотного выщелачивания урана, цианирования, флотационного обогащения и окислительного обжига [85]. Изменение последовательности данных операций позволяет оптимизировать схему для комплексного извлечения обоих металлов в замкнутом технологическом цикле.

Классическими в мировой практике служили южноафриканские предприятия, такие как «Vaal Reefs», «Buffelsfontein Gold» и «ERGO» [86, 87]. Так, на объекте «Vaal Reefs» до середины 90-х годов эксплуатировался комплекс фабрик с годовой производительностью по золоту более 35 т. Первоначальная схема включала тонкое измельчение, цианистое выщелачивание с последующей сорбцией на активированный уголь (процесс CIP), после чего хвосты подвергались кислотной обработке для извлечения урана. В дальнейшем была внедрена более эффективная концепция FUG («флотация–уран–золото»). Согласно этой схеме, после грубого измельчения проводилась коллективная флотация, затем из полученного концентрата селективно извлекали уран сернокислотным методом, а финишная стадия включала нейтрализацию пульпы и цианирование золота.

На предприятии «Buffelsfontein Gold» до 2013 года применялась технологическая цепочка: сернокислотное извлечение урана, цианирование золота и флотация пирита из отвальных хвостов. Сульфидный концентрат обжигали для производства серной кислоты из газов и извлечения остаточного золота из огарка повторным цианированием.

Уникальным примером масштабной переработки техногенного сырья до 1998 года являлся комплекс «ERGO» (ЮАР). Объект специализировался на вовлечении в оборот лежалых хвостов 18 хвостохранилищ района Ист-Ранд. Ресурсная база предприятия на середину 90-х годов оценивалась в 370 млн т со средними содержаниями золота 0,47 г/т и урана 34 г/т при массовой доле пиритной серы 0,63 %.

Схема переработки техногенного сырья включала: коллективную флотацию золото- и урансодержащего пирита; кислотное выщелачивание концентрата с экстракцией урана; его обжиг и сорбционное цианирование огарка по иловой технологии; утилизацию обжиговых газов для сернокислотного производства; сорбционное цианирование хвостов флотации (технология CIL).

Производственные мощности объекта обеспечивали ежегодную переработку 20 млн т рудной массы. Объем выпуска готовой продукции достигал 7,2 т золота, 160 т закиси-окиси урана (U_3O_8) и 475 тыс. т серной кислоты [88].

Ярким примером совмещения технологий в добыче урана и золота служит переработка золотосодержащих пиритов [89].

Известно, что высокая технологическая упорность пиритных концентратов обусловлена наличием включений золота, изолированных внутри кристаллической решетки сульфидов. Прямое цианирование такого сырья неэффективно, что требует предварительной подготовки рудной массы. Для вскрытия сульфидных минералов применяется автоклавное окисление или окислительный обжиг.

Многие пириты и пиритные концентраты содержат мелкодисперсное золото, извлечение которого цианированием возможно только после предварительного его вскрытия химическим или термическим способом. Одним из таких способов является автоклавное окисление, широко применяемое в золотодобывающей промышленности. В этой связи следует отметить, что эффект кислотного окисления пирита под давлением как фактор, улучшающий показатели последующего цианирования золота, впервые был установлен именно на урановом заводе «Vaal Reefs» (ЮАР) при обработке автоклавным методом пиритсодержащего U-Au концентрата. Отмечено, что извлечение урана в растворы в указанных условиях усиливается благодаря генерации серной кислоты при окислении пирита, а также разрушению некоторых упорных минералов урана. Одновременно с этим происходит освобождение из пирита ассоциированного с ним упорного золота, которое становится доступным для последующего цианирования.

На рисунке 1.3 представлена технологическая схема переработки забалансовых отвалов компании «ERGO» (ЮАР).

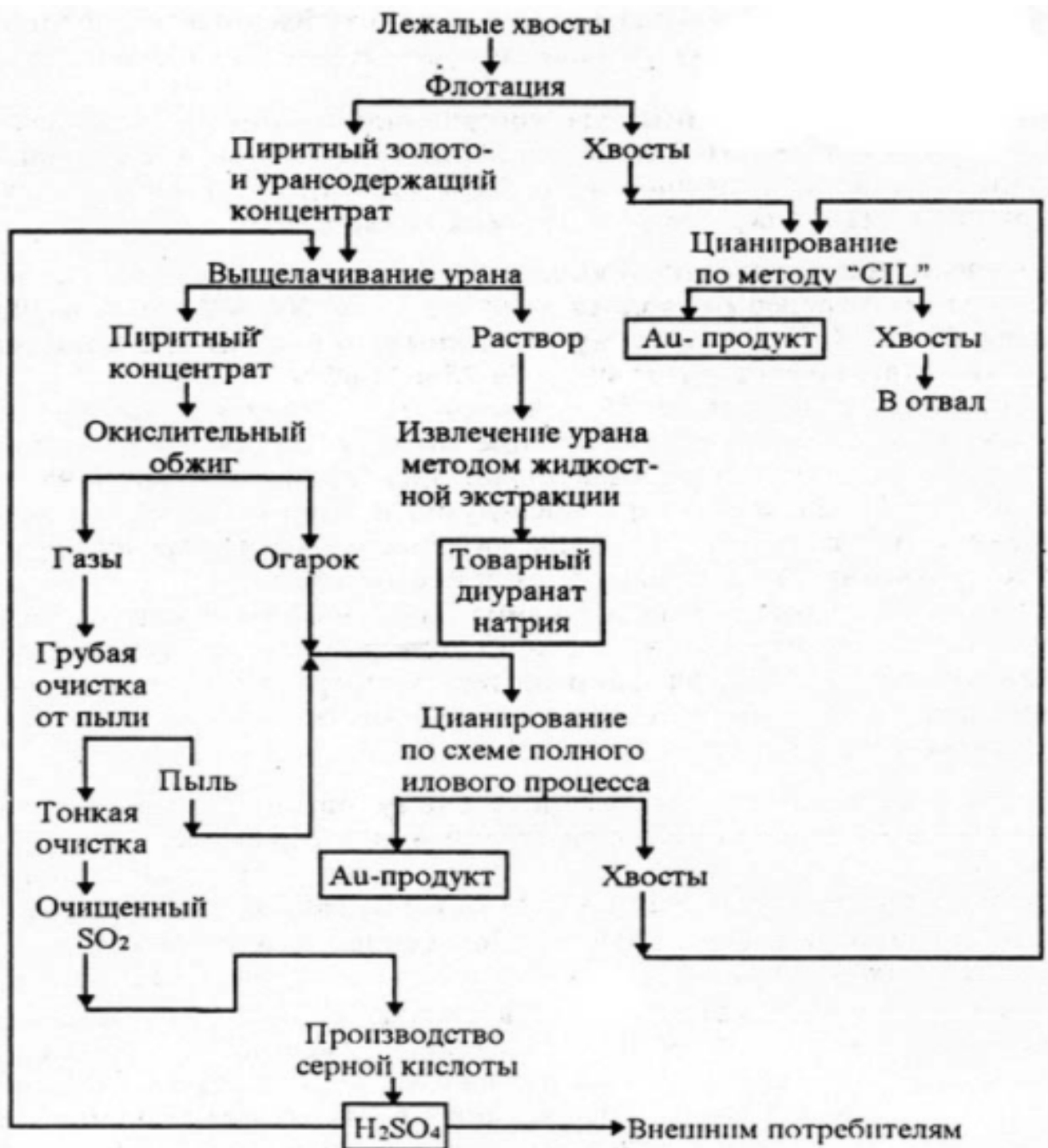


Рисунок 1.3 – Схема переработки лежалых хвостов на горнодобывающем комплексе «ERGO»

На этом же предприятии была построена опытно-промышленная установка бактериального окисления сульфидов – BIOX (15 т/сут.), предназначенная для проведения испытаний технологии извлечения урана и золота. К этому моменту

уже был накоплен определенный опыт по использованию BIOX на упорных золотосодержащих концентратах (разработки компании «Gencor» (ЮАР), завод «Fairview» в ЮАР и др.), который был использован при изучении биогидрометаллургического процесса переработки комплексных U-Au концентратов. В то же время в ходе испытаний на Vaal Reefs был установлен целый ряд интересных зависимостей между степенью окисления пирита, коэффициентом извлечения урана в сернокислые растворы и степенью вскрытия золота при BIOX.

Исследования, проведенные на предприятии Vaal Reefs, позволили выявить значительные корреляции между глубиной окисления пиритной матрицы, эффективностью выщелачивания урана в кислую фазу и степенью высвобождения тонкодисперсного золота в процессе бактериального воздействия. Впоследствии метод BIOX, основанный на жизнедеятельности хемолитотрофных бактерий *Acidithiobacillus ferrooxidans*, был интегрирован в урановую добывающую отрасль в качестве инструмента регенерации окислителя – трансформации ионов двухвалентного железа в трехвалентное в технологических растворах.

Традиционным подходом к переработке пиритных концентратов на комплексных золотоурановых месторождениях остается окислительный обжиг, ориентированный преимущественно на получение серной кислоты для нужд уранового производства. Зачастую параметры данного процесса (высокие температуры и избыточное содержание окислителя) выбираются, исходя из необходимости получения качественных сернистых газов, без учета требований к последующему извлечению золота из огарков. В результате формируется плотная фазовая структура продуктов обжига, где частицы золота блокируются пленками расплавленных силикатов, становясь инертными к воздействию цианистых растворов. Для вовлечения подобных «упорных» огарков в переработку на объекте «Buffelsfontein Bed Tappings» (ЮАР) (при исходном содержании Au 25–30 г/т) была внедрена схема CIP с предварительным щелочным кондиционированием (обработка горячим раствором NaOH в течение 16 ч при температуре 90° С и pH = 12). Несмотря на высокую технологическую эффективность (извлечение золота достигает 95 %), данный метод сопряжен с существенными операционными

издержками, обусловленными удельным расходом едкого натра на уровне 80 кг/т. Столь высокие затраты ограничивают применение данной технологии для переработки рядовых пиритных огарков с более низким содержанием драгоценного металла [91].

1.4.2 Альтернативные варианты переработки золотоурановых руд

В мировой практике классические технологические регламенты освоения золотоурановых месторождений базируются на раздельном и последовательном извлечении металлов-компонентов. Основное противоречие данного подхода заключается в несовместимости химических сред: выщелачивание урана традиционно протекает в кислых условиях ($\text{pH} < 2$), в то время как цианистое выщелачивание золота требует высокощелочной среды ($\text{pH} = 10,5\text{--}11,5$).

Реализация такой последовательности операций вынуждает проводить многостадийную подготовку кеков после извлечения первого компонента. Это включает тщательную промывку хвостов от остатков кислоты или цианидов, их последующую нейтрализацию и кондиционирование жидкой фазы для создания требуемого уровня кислотности/щелочности перед вторым этапом. Подобные промежуточные циклы неизбежно влекут за собой значительный рост расхода дорогостоящих реагентов, увеличивают общую длительность технологического процесса и, как следствие, повышают себестоимость конечной продукции. Для минимизации указанных издержек в современной литературе рассматриваются альтернативные решения, предполагающие использование универсальных реагентных систем, эффективно работающих в едином диапазоне pH . Такой подход позволяет организовать одновременное или последовательное растворение урана и золота, исключая затратные стадии межциклового промывки и нейтрализации. В частности, специалистами Национального института металлургии в г. Йоханнесбург (ЮАР) были исследованы возможности совместного выщелачивания металлов из комплексного сырья [90]. Предложенный ими метод основан на применении карбонатно-бикарбонатных растворов натрия в сочетании с подходящим окислителем и цианид-ионами. Теоретически данная технология

обладает высоким экономическим потенциалом, так как отказ от промежуточной фильтрации и промывки позволяет рентабельно вовлекать в отработку руды с более низким содержанием урана по сравнению с традиционным сернокислотным способом.

Особенностью рассматриваемой технологии является переход к щелочному выщелачиванию. С позиции извлечения золота данный метод сопоставим с классическим цианированием, однако предполагает замену гидроксида кальция (извести) на карбонат натрия для создания необходимой щелочной среды. Системы на основе карбонатов и бикарбонатов натрия способны обеспечивать растворение уранинита в присутствии селективных окислителей. При этом, в отличие от процесса цианирования золота, растворенный в пульпе кислород при нормальных условиях не обладает достаточным окислительным потенциалом для перевода урана в раствор. Использование повышенных температур и давления позволяет интенсифицировать растворение уранинита кислородом, однако значительные капитальные вложения в автоклавное оборудование и энергозатраты на прогрев больших объемов бедного сырья делают такой подход экономически нецелесообразным.

В связи с этим исследовательский поиск был сосредоточен на подборе эффективных окислителей, работающих в условиях окружающей среды. Применение таких реагентов, как гипохлорит или перманганат натрия, ограничено их высокой стоимостью.

Наиболее перспективным реагентом-окислителем для данных условий признан медно-цианидный комплекс. Куприцианид проявляет высокую эффективность при взаимодействии с уранинитом, при этом его восстановленная форма способна к регенерации за счет растворенного в системе кислорода. Таким образом, медно-цианидный комплекс выполняет роль катализатора, что позволяет минимизировать его удельный расход в технологическом цикле. Дополнительным преимуществом схемы является возможность последующей утилизации или извлечения остаточной меди из продуктивных растворов.

Технологическая схема извлечения ценных компонентов из полученных

растворов предполагает использование классической цементации золота цинковой пылью, при этом выделение уранилкарбонатного комплекса также характеризуется высокой эффективностью. Однако широкое промышленное внедрение данной технологии сдерживается недостаточной изученностью физико-химической природы активных медно-цианидных комплексов и отсутствием эффективных замкнутых циклов регенерации карбоната и бикарбоната натрия. Несмотря на это, потенциальная технологическая привлекательность метода обусловлена существенно более низким удельным расходом реагентов в щелочной среде по сравнению с традиционным серноокислым выщелачиванием.

В качестве альтернативы цианидным системам для переработки золотоуранового сырья (на примере месторождений Эльконского рудного района Республики Саха (Якутия)) специалистами Национального исследовательского ядерного университета «НИЯУ МИФИ» предложены методы тиокарбамидного и хлоридного выщелачивания. Особенностью данных подходов является их реализация в кислой среде (серноокислой и соляноокислой соответственно).

Интеграция этих методов позволяет организовать процесс в смешанной соляно-серноокислой системе (в том числе с использованием хлоридсодержащих солей, таких как NaCl). В подобных условиях достигается одновременный переход металлов в жидкую фазу: золото стабилизируется в форме анионного комплекса $[\text{AuCl}_4]^-$, а уран присутствует в виде сульфатных анионов $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ или $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$.

Такой подход открывает возможности для создания унифицированной технологической среды, исключаящей необходимость межцикловой нейтрализации пульпы. Применение предлагаемой технологии позволит исключить процесс цианирования и проводить совместное одновременное выщелачивание золота, урана и других редких металлов.

Таким образом, было предложено альтернативное решение данной задачи, а именно серноокислотное вскрытие, позволяющее одновременно перевести в раствор и уран (в виде сульфатных комплексов), и золото (в виде хлоридного комплекса). В данном случае становится актуальным вопрос их разделения при

совместном присутствии в сернокислотном растворе выщелачивания. Традиционно в урановой промышленности для извлечения урана из раствора используются различные иониты, однако в данном случае на ионите будет протекать как сорбция анионных комплексов урана, так и анионных комплексов золота. Перспективным и относительно недорогим материалом являются углеродные сорбенты, в частности активированные угли.

Значительный практический интерес представляют данные о комплексном извлечении золота и урана, представленные в работе [91]. Для замещения высокотоксичных цианистых соединений автором данной работы рассмотрено применение тиоцианатных растворов, обладающих хорошей стабильностью в кислых средах. В качестве интенсификатора процесса растворения золота в сульфатно-тиоцианатных системах задействовано трехвалентное железо. Объектом исследований послужило окисленное сырье месторождения «Лунное», расположенного в Республике Саха (Якутия) Российской Федерации со средним содержанием целевых компонентов: урана – 0,034 % и золота – 4,6–4,7 г/т.

В ходе исследований оценивали возможность и степень совместного извлечения урана и золота в сернокислые растворы, оптимальные параметры выщелачивания, возможность осуществления процесса в замкнутом цикле выщелачивание – сорбция с регенерацией растворов и применяемого сорбента.

Выщелачивание проводили в агитационном и перколяционном режиме.

При агитационном выщелачивании на первой стадии проводили выщелачивание урана раствором серной кислоты с концентрацией 10–20 г/дм³ и Ж:Т = 5:1. Продолжительность первой стадии составляла 15 ч, извлечение урана в сернокислый раствор составляло 73 %.

Выщелачивание золота проводили сразу после выщелачивания урана без промежуточной стадии отмывки руды. Концентрация серной кислоты составляла 5–10 г/дм³ (рН = 1–3), что соответствует кислотности выходных растворов после выщелачивания урана. Окислитель (ионы Fe³⁺) получали добавлением в раствор железного купороса с последующим окислением Fe²⁺ до Fe³⁺ перекисью водорода. ОВП выщелачивающего раствора составлял 0,55 В, соотношение ионов Fe³⁺/Fe²⁺ в

продуктивном растворе – не ниже 1:1. Концентрации ионов SCN^- и Fe^{3+} составляли 1,5 и 2 г/дм³, соответственно, для поддержания мольного соотношения $0,5 \leq \text{SCN}^-/\text{Fe}^{3+} \leq 2$ в продуктивных растворах.

Максимальное извлечение золота из руды сернокислыми роданидными растворами составило 83 % и было достигнуто по истечению 1 сут.

Перколяционное выщелачивание урана и золота из руды также проводили в две стадии без промежуточной отмывки. Выщелачивание проводили в перколяционной колонне диаметром 105 мм и высотой 1 м на навеске руды 8 кг, дробленной до крупности -20 мм.

Закисление руды проводили раствором серной кислоты с концентрацией 20 г/дм³, выщелачивание урана – 10 г/дм³ при pH <2. Продолжительность выщелачивания урана составляла 11 сут. Раз в сутки продуктивные растворы пропускали через колонку со слабоосновным анионитом «Россион-25» для сорбции урана, доукрепляли кислотой и вновь направляли на выщелачивание. Выщелачивание урана проводили до остаточной концентрации его в растворах менее 3 мг/дм³.

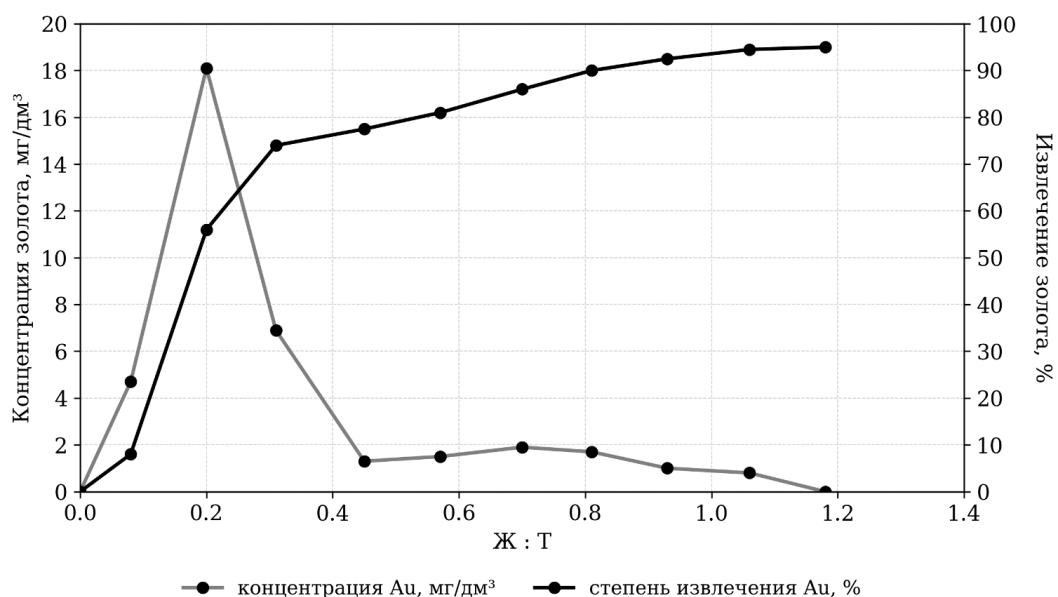


Рисунок 1.4 – Зависимость извлечения и концентрации золота в продуктивных растворах от соотношения Ж:Т

Расход кислоты на выщелачивание урана составил 22,8 кг/т. Извлечение урана составило 82,3 % при остаточном его содержании в хвостах 0,0048 %.

По завершении цикла извлечения урана в реакционную систему вводили тиоцианат натрия (SCN^-) до достижения его концентрации $1,5 \text{ г/дм}^3$, а затем – ионы Fe(III) 2 г/дм^3 , после чего приступали к этапу выщелачивания драгоценного металла. ОВП в процессе выщелачивания составлял $0,515 \text{ В}$. Продолжительность выщелачивания золота составляла 10 сут. Сорбцию золота осуществляли на активированный уголь марки «207С» фирмы «Sutcliffe Speakman Carbon Ltd» (Великобритания). В раствор после сорбции добавляли NaNO_2 для регенерации ионов Fe(III) и подавали на следующий цикл выщелачивания. Выщелачивание золота проводили до достижения его концентрации в растворах менее $0,2 \text{ мг/дм}^3$.

Расход NaNO_2 на окислительные процессы (перевод железа в высшую степень окисления) при этом остается умеренным и составляет $0,2 \text{ кг/т}$ перерабатываемого сырья.

Полученные экспериментальные данные перколяционного выщелачивания в роданидных средах рисунок (1.4) демонстрируют высокую технологическую эффективность: степень перехода золота в раствор достигает $94,7 \%$ при конечном содержании в хвостах $0,25 \text{ г/т}$ [91].

Итогом работы стала предложенная автором [91] технологическая схема комплексного кучного выщелачивания окисленного золотоуранового сырья, графическая интерпретация которой приведена на рисунке 1.5.

Принципиальная схема (см. рисунок 1.5) совместной переработки золотоурановой руды ($0,027 \%$ U; $4,6\text{--}4,7 \text{ г/т Au}$) включает две последовательные стадии селективного выщелачивания без промежуточной отмывки хвостов. На первом этапе уран извлекается сернокислым раствором (20 г/дм^3) с последующей сорбцией на смолу, десорбцией товарного металла и доукреплением маточного раствора ($10 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$) для возврата в голову процесса. Твердый остаток урановой стадии направляется на роданидно-сернокислотное выщелачивание золота раствором состава $10 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$, $1,5 \text{ г/дм}^3 \text{ SCN}^-$ и $2 \text{ г/дм}^3 \text{ Fe}^{3+}$ с сорбцией на активированный уголь и замкнутым оборотом растворов, доукрепляемых NaNO_2 для регенерации окислителя.

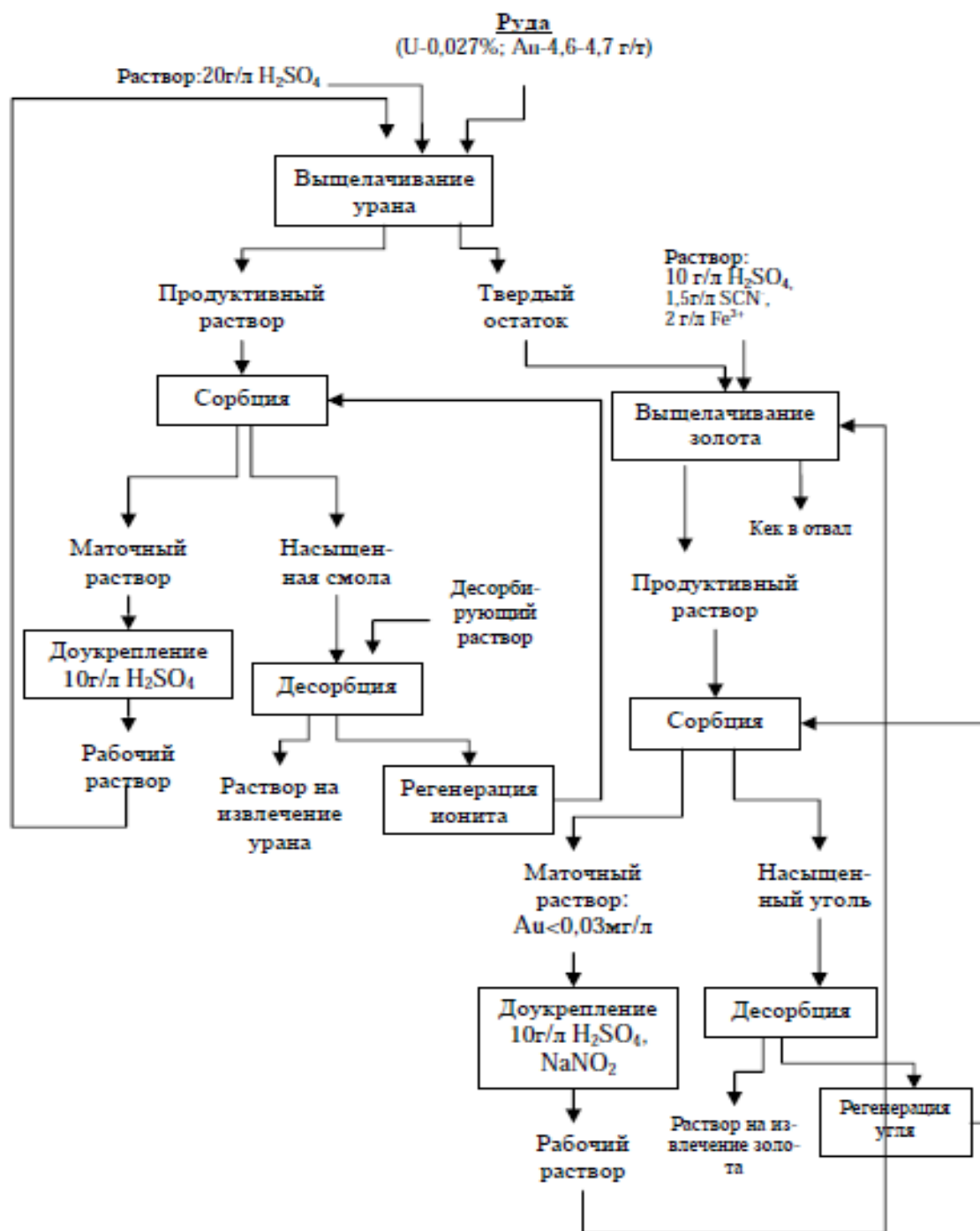


Рисунок 1.5 – Принципиальная технологическая схема комплексной переработки золотоурановой руды методом КВ

1.5 Выводы по главе 1

Проведенный анализ литературы показал, что наиболее подходящим и широко применяемым реагентом для выщелачивания урана является серная кислота. При выщелачивании урановых руд сернокислыми растворами уран переходит в раствор в виде анионных комплексов $[UO_2(SO_4)_2]^{2-}$ и $[UO_2(SO_4)_3]^{4-}$ при $pH = 1-2$, или в форме катиона уранила UO_2^{2+} в менее кислых средах $pH \sim 2,9-3,0$.

Для обеспечения эффективного растворения урана в сернокислых средах необходимо выдерживать кислотность системы в пределах $5\text{--}10\text{ г/дм}^3$ (H_2SO_4), при этом оптимальный интервал значений pH составляет $1,7\text{--}1,9$. При выщелачивании первичных минералов урана необходимо поддерживать ОВП раствора на уровне $0,45\text{--}0,50\text{ В}$ для перевода урана из U^{4+} в U^{6+} , который лучше растворяется в данных средах. Для этого, как правило, используются недорогие и доступные ионы Fe(III), которые могут образовываться непосредственно в процессе растворения минералов железа, присутствующих в руде, или добавлены искусственно в виде водорастворимой соли. Для поддержания необходимого ОВП в растворе поддерживается соотношение ионов $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] > 1$, для этого ионы Fe(II) повторно окисляют до Fe(III) с использованием различных окислителей (пирролюзита, перекиси водорода и др.).

Для извлечения золота из руд в мировой практике широко используется цианид. Выщелачивание золота ведут в щелочной среде ($\text{pH} = 10\text{--}11$), что делает совместное (одновременное) извлечение золота и урана из комплексных золотоурановых руд невозможным и вызывает необходимость поиска альтернативных реагентов-растворителей золота, работающих при кислотном pH.

Анализируя литературные данные, был сделан вывод, что для совместного с ураном извлечения золота в сернокислой среде можно использовать несколько реагентов: хлорид-ион, тиокарбонид (тиомочевина) и тиоцианат-ион. Однако сопоставляя условия, в которых работают данные реагенты, с условиями выщелачивания урана сернокислыми растворами, можно сделать вывод, что наиболее подходящим реагентом для совместного выщелачивания золота и урана является тиоцианат-ион.

Для реализации процесса тиоцианатного выщелачивания золота необходимо поддержание кислой среды, характеризующейся величиной $\text{pH} < 3,0$ и ОВП процесса $0,45\text{--}0,50\text{ В}$, что обеспечивает устойчивость тиоцианатных комплексов $[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$ и $[\text{Au}(\text{SCN})_4]^-$ в сернокислом растворе. Окислителем в данной системе являются ионы Fe(III). Последующее извлечение золота из выщелачивающих растворов можно осуществлять сорбцией на активированный уголь, а урана — на

ионообменные смолы.

На основе проведенного анализа современного состояния в области переработки золотоуранового сырья, с целью изучения физико-химических закономерностей процесса и разработки методики совместного выщелачивания золота и урана сернокислыми тиоцианатными растворами были сформулированы следующие задачи:

- провести термодинамический расчет процессов выщелачивания золота и урана сернокислыми тиоцианатными растворами;
- изучить вещественный состав и технологические свойства исследуемой золотоурановой руды;
- провести лабораторные исследования по определению оптимальных параметров совместного агитационного выщелачивания золота и урана сернокислыми тиоцианатными растворами;
- провести укрупненно-лабораторные испытания по совместному кучному выщелачиванию золота и урана сернокислыми тиоцианатными растворами;
- разработать принципиальную технологическую схему для переработки золотоурановых руд методом кучного выщелачивания сернокислыми тиоцианатными растворами;
- выполнить технико-экономическую оценку предлагаемых технологических решений.

2 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СОВМЕСТНОГО СЕРНОКИСЛОТНО-ТИОЦИАНАТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЗОЛОТА И УРАНА

2.1 Термодинамика выщелачивания золота

Теоретическое изучение системы $\text{Au}-\text{SCN}^- - \text{Fe}^{3+}$ в кислых средах базируется на анализе изменения электродных потенциалов золота при комплексообразовании. Несмотря на высокую химическую инертность металлического золота в водных растворах, введение тиоцианат-ионов (SCN^-) позволяет стабилизировать ионы золота в форме прочных анионных комплексов дитицианоаурат (I)-иона $[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$ и тетрацианоаурат (III)-иона $[\text{Au}(\text{SCN})_4]^-$.

В данной системе для перевода драгоценного металла в ионную форму требуется окислитель, способный преодолеть высокий стандартный потенциал золота ($E_{\text{Au}^+/\text{Au}}^0 = 1,69 \text{ В}$, $E_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}}^0 = 1,50 \text{ В}$, $E_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+}^0 = 1,41 \text{ В}$), однако за счет связывания золота в прочные комплексы ($[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$ и $[\text{Au}(\text{SCN})_4]^-$) реальный потенциал его окисления снижается. При этом у разных авторов эти значения отличаются. Для пары комплекса $[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-/\text{Au}$ стандартный потенциал равен $0,55 \text{ В}$ [92], тогда как в других источниках приводится значение $0,69 \text{ В}$ [5, 63]. Для пары комплекса $[\text{Au}(\text{SCN})_4]^-/\text{Au}$ в справочнике приведен потенциал $0,64 \text{ В}$ [93], в то время как в работах [5, 63]» приводится значение равное $0,66 \text{ В}$.

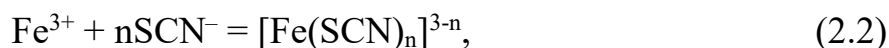
Окислителем золота в данном случае могут являться ионы Fe(III) с потенциалом пары $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77 \text{ В}$ [94].

Как указывалось выше, растворение золота в тиоцианатном растворе протекает с образованием двух основных комплексов по реакции (2.1):



где $n = 1$ или 3 .

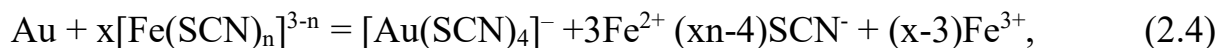
При тиоцианатном выщелачивании золота Fe(III) может образовывать тиоцианатные комплексы с координационным числом (n) от 1 до 5 в соответствии с уравнением (2.2), которые одновременно могут являться и окислителями, и комплексообразователями для золота [3] в соответствии с реакциями (2.3), (2.4):



где $n = \text{от } 1 \text{ до } 5$;



где $x = 1$ (при $n = \text{от } 2 \text{ до } 5$); $x = 2$ (при $n = 1$);



где $x = 3$ (при $n = \text{от } 2 \text{ до } 5$); $x = 4$ (при $n = 1$).

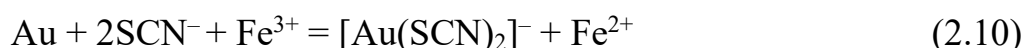
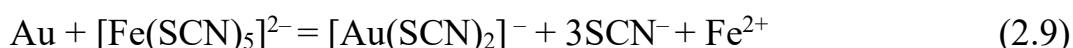
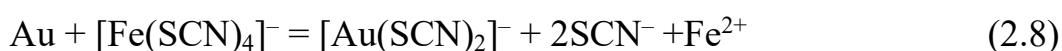
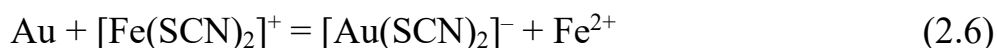
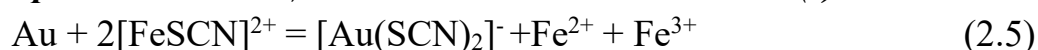
Однако извлечение золота в раствор усложняется тем, что на границе раздела фаз может происходить конкурирующая реакция образования труднорастворимого осадка простого тиоцианата золота (I) AuSCN , который блокирует поверхность золота и снижает кинетические показатели процесса [63, 95].

Таким образом, в процессе тиоцианатного выщелачивания золота в присутствии ионов железа (в качестве окислителя) параллельно могут протекать следующие химические процессы.

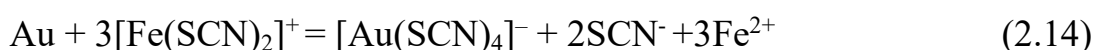
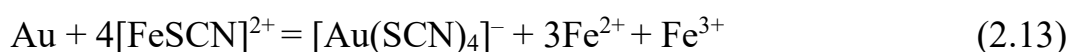
1. Образование тиоцианатных комплексов железа (III) в соответствии с реакцией (2.2).

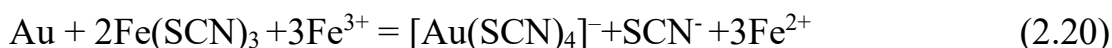
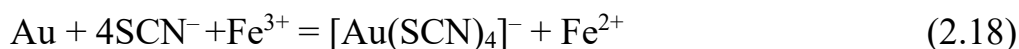
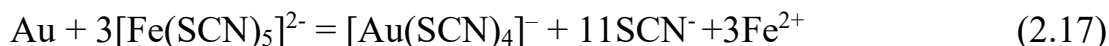
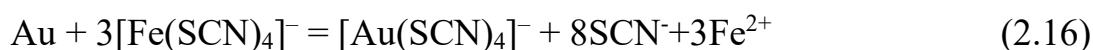
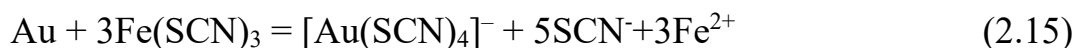
2. Процесс выщелачивания металлического золота с образованием тиоцианатных комплексов золота (I) и (III) согласно вероятным реакциям (2.5)–(2.22).

Образование тиоцианатного комплекса золота (I)

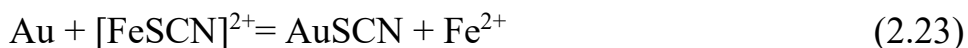


Образование тиоцианатного комплекса золота (III)





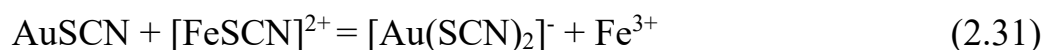
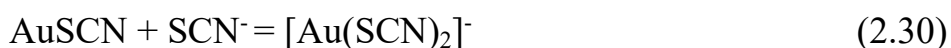
3. Образование труднорастворимого простого тиоцианата золота (I) AuSCN на поверхности металла, согласно вероятным реакциям (2.23)–(2.29):

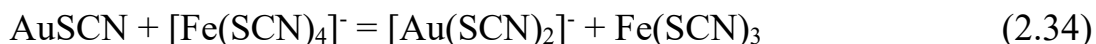
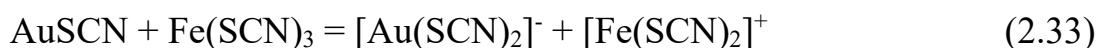
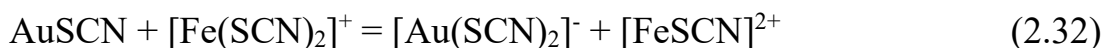


Образование осадка AuSCN на поверхности золота в процессе тиоцианатного выщелачивания может снижать его извлечение в раствор, что в конечном итоге приводит к потерям золота с хвостами выщелачивания. При этом, наряду с подавлением процесса образования AuSCN при тиоцианатном выщелачивании золота актуальной задачей является поиск оптимального механизма минимизации этих потерь, основанного на растворении AuSCN [95] для извлечения максимального количества золота в раствор.

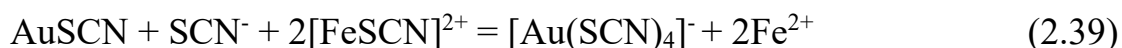
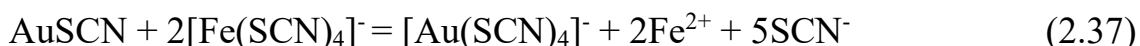
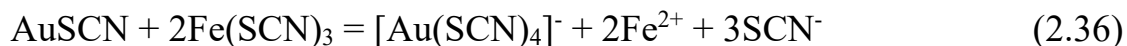
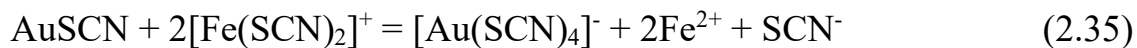
Стехиометрически вероятные реакции растворения AuSCN с образованием тиоцианатных комплексов золота (I) и (III) в тиоцианатных выщелачивающих растворах отражены уравнениями (2.30)–(2.39):

Растворение простого тиоцианата золота (I) с образованием комплекса золота (I)





Растворение простого тиоцианата золота (I) с образованием комплекса золота (III)



Для определения наиболее вероятных реакций (наиболее вероятного механизма), протекающих при тиоцианатном выщелачивании золота, и возможности растворения осадка AuSCN выполнен термодинамический анализ реакций (2.5)–(2.39).

2.1.1. Методика термодинамических расчетов процесса выщелачивания золота из руд и концентратов

Поскольку эффективность протекания химических взаимодействий напрямую зависит от температуры системы (среды), термодинамические расчеты выполнены в интервале температур 298–358 К с шагом 10 К. Нижняя граница (298 К) отвечает стандартным условиям гидрометаллургических процессов (в частности при КВ), верхний предел (358 К) ограничен повышенным риском разложения тиоцианат-ионов в кислых средах [63, 96] и может быть применен, например для фабричного (чанового) выщелачивания.

Принятые допущения в расчетах не учитывали кинетические факторы системы (только термодинамические), а также влияние сопутствующих в руде элементов-примесей.

Ввиду отсутствия справочных данных по стандартным энергиям Гиббса образования высших тиоцианатных комплексов железа ($n = 3-5$), прямое определение энергии Гиббса с их участием аддитивным методом не являлось

возможным. В связи с этим в нашей работе использован метод термодинамических циклов [97], при котором процесс растворения золота разделялся на отдельные промежуточные стадии (циклы), в том числе: переход металла в ионную форму, образование/разрушение соединений/комплексов золота и железа.

В связи с отсутствием в литературных источниках справочной термодинамической информации для различных температур в качестве исходных данных для расчета изменений энергий Гиббса реакций использовали константы устойчивости соединений при температуре 298 К. Данное допущение, по нашему мнению, не должно принципиально исказить полученные результаты расчетов, но позволяет оценить вероятность протекания процессов при изменении температурного режима.

В качестве исходных данных для расчета изменений энергий Гиббса реакций использованы константы устойчивости соединений при 298 К, представленные в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Константы устойчивости соединений, участвующих в расчетах [97]

Вещество	Константа устойчивости ($\lg\beta$)*
$[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$	19,16
$[\text{Au}(\text{SCN})_4]^-$	43,66
AuSCN	15,27
$[\text{FeSCN}]^{2+}$	2,53
$[\text{Fe}(\text{SCN})_2]^+$	3,88
$\text{Fe}(\text{SCN})_3$	5,19
$[\text{Fe}(\text{SCN})_4]^-$	6,30
$[\text{Fe}(\text{SCN})_5]^{2-}$	6,20

Примечание. *Величина $\lg\beta$ – десятичный логарифм константы устойчивости соединений

Алгоритм расчета включал в себя последовательное вычисление следующих величин.

1) Изменение энергии Гиббса окислительно-восстановительной стадии (ΔG_1^0), отвечающей за переход металлического золота в ионную форму при участии ионов Fe(III), согласно реакциям (2.40)–(2.43):



Расчет выполнялся по уравнению (2.43):

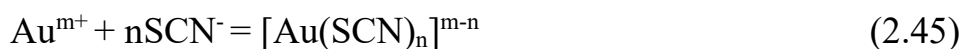
$$\Delta G_1^0 = -\frac{nFE^0}{1000}, \quad (2.43)$$

где $E^0 = E^0_{\text{окислителя}} - E^0_{\text{восстановителя}}$ (разность стандартных электродных потенциалов систем Au^+/Au , Au^{3+}/Au , $\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+$ и $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$; в качестве окислителя выступает пара $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, в качестве восстановителя – соответствующие пары золота); n – количество электронов; F – число Фарадея (96500 Кл/моль), 1000 – пересчет из Дж в кДж.

2) Изменение энергии Гиббса процессов образования и разложения соединений (ΔG_2^0 и $\Delta G_{3,4}^0$ соответственно) рассчитывали с использованием констант устойчивости комплексов согласно уравнениям (2.44)–(2.48).

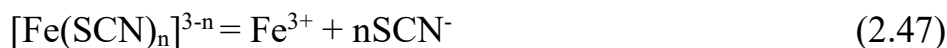
Для стадии образования золототиоцианатных комплексов/соединений $m = 1$ или 3; $n = 1, 2$ или 4:

$$\Delta G_2^0 = -\frac{RT \ln K}{1000} = -\frac{2,303 \cdot RT \lg \beta}{1000}, \quad (2.44)$$



Для разложения исходных тиоцианатных комплексов Fe(III) ($n = 1-5$), а также соединений простого тиоцианата золота (I):

$$\Delta G_{3,4}^0 = \frac{RT \ln K}{1000} = \frac{2,303 \cdot RT \lg \beta}{1000}, \quad (2.46)$$



В уравнениях (2.44) и (2.46) R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/(моль·К)); T – температура, К; 2,303 – коэффициент перехода от натурального логарифма к десятичному.

3) Изменение энергию Гиббса суммарной реакции (ΔG_p^0) рассчитывали, как алгебраическую сумму изменений энергий Гиббса отдельных стадий процесса по уравнению (2.49):

$$\Delta G_p^0 = \sum \Delta G_x^0, \quad (2.49)$$

где $x = 1-4$.

Пример расчета ΔG_p^0 представлен для реакции (2.11) при нормальной температуре (298 К) согласно уравнениям (2.43)–(2.45), (2.49) и константам устойчивости, приведенным в таблице 2.1.

а) Изменение энергии Гиббса окислительно-восстановительной стадии:

$\Delta G_1^0 = -nFE^0 = -nF(E_{\text{окислителя}}^0 - E_{\text{восстановителя}}^0) = -1 \cdot 96500 \cdot (-1,69)/1000 = +163,09$ кДж/моль.

б) Изменение энергии Гиббса образования $[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$:

$\Delta G_2^0 = -2,303 \cdot RT \lg \beta = -2,303 \cdot 8,314 \cdot 298 \cdot 19,16/1000 = -109,32$ кДж/моль.

в) Изменение энергии Гиббса суммарной реакции:

$\Delta G_p^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0 = 163,09 + (-109,32) = +53,77$ кДж/моль.

При этом потенциал пары $[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-/\text{Au}$ будет равен $E^0 = \frac{\Delta G_p^0 \cdot 1000}{n \cdot F} = \frac{53,77 \cdot 1000}{1 \cdot 96500} = 0,55$ В, что соответствует вышеприведенному описанию [92].

В работах [5, 63] для аналогичной реакции изменение энергии Гиббса составляет +66 кДж/моль, а потенциал пары $[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-/\text{Au}$ равен 0,69 В.

При сопоставлении этих данных с альтернативным способом расчета через изменения стандартной энергии Гиббса образования веществ (ΔG_f^0) при подстановке справочных значений ($\Delta G_f^0 [\text{Au}(\text{SCN})_2]^- = 252$ кДж/моль и $\Delta G_f^0 (\text{SCN}^- = 92,7$ кДж/моль) расчет по принципу аддитивности имеет вид:

$\Delta G_p^0 = \Delta G_f^0 ([\text{Au}(\text{SCN})_2]^-) - 2 \cdot \Delta G_f^0 (\text{SCN}^-) = 252 - 2 \cdot 92,7 = 66,6$ кДж/моль.

Данное расхождение значения изменения энергии Гиббса (в примерно 12 кДж/моль) реакции растворения золота обусловлено различием в исходных константах, принятых авторами. В указанных работах [5, 63] расчет опирается на значение изменения стандартной энергии Гиббса образования комплекса $\Delta G_f^0 ([\text{Au}(\text{SCN})_2]^-) = 252$ кДж/моль, которая термодинамически соответствует константе устойчивости $\lg \beta = 17,0$. Используемое в настоящей работе значение константы устойчивости (19,16) соответствует изменению энергии Гиббса реакции +53,77 кДж/моль и потенциалу пары $[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-/\text{Au} = 0,55$ В, что не является ошибкой, а лишь отражает альтернативную точку зрения, основанную на фундаментальных работах в области химии тиоцианатов [92, 96].

Также пример расчета представлен для реакции (2.5) образования тиоцианатного комплекса золота (I) согласно уравнениям (2.43)–(2.49) и константам устойчивости, приведенным в таблице 2.1.

1) Изменение энергии Гиббса окислительно-восстановительной стадии:

$$\Delta G_1^0 = -nFE^0 = -1 \cdot 96500 \cdot (0,77 - 1,69) = -1 \cdot 96500 \cdot (-0,92)/1000 = 88,78 \text{ кДж/моль.}$$

2) Изменение энергии Гиббса образования $[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$:

$$\Delta G_2^0 = -2,303 \cdot RT \lg \beta = -2,303 \cdot 8,314 \cdot 298 \cdot 19,16/1000 = -109,32 \text{ кДж/моль.}$$

3) Изменение энергии Гиббса разрушения $[\text{FeSCN}]^{2+}$:

$$\Delta G_3^0 = 2,303 \cdot RT \lg \beta = 2,303 \cdot 8,314 \cdot 298 \cdot 2,53/1000 = 28,87 \text{ кДж/моль.}$$

4) Изменение энергии Гиббса суммарной реакции:

$$\Delta G_p^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0 + \Delta G_3^0 = 88,78 + (-109,32) + 28,87 = 8,33 \text{ кДж/моль.}$$

2.1.2. Результаты расчетов и их обсуждение

В таблице 2.2 и на рисунке 2.1 представлены изменения энергий Гиббса реакций образования комплекса $[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$ при различных температурах.

Таблица 2.2 – Изменение энергии Гиббса реакций образования $[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$ при различных температурах

№ Реакции	Образование тиоцианатного комплекса золота (I)	Изменение энергии Гиббса реакций при различной температуре, кДж						
		298 К	308 К	318 К	328 К	338 К	348 К	358 К
(2.5)	$\text{Au} + 2[\text{FeSCN}]^{2+} = [\text{Au}(\text{SCN})_2]^- + \text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$	8,3	5,6	2,9	0,2	-2,5	-5,2	-7,9
(2.6)	$\text{Au} + [\text{Fe}(\text{SCN})_2]^+ = [\text{Au}(\text{SCN})_2]^- + \text{Fe}^{2+}$	1,6	-1,3	-4,3	-7,2	-10,1	-13,0	-16,0
(2.7)	$\text{Au} + \text{Fe}(\text{SCN})_3 = [\text{Au}(\text{SCN})_2]^- + \text{SCN}^- + \text{Fe}^{2+}$	9,1	6,4	3,7	1,0	-1,6	-4,3	-7,0
(2.8)	$\text{Au} + [\text{Fe}(\text{SCN})_4] = [\text{Au}(\text{SCN})_2]^- + 2\text{SCN}^- + \text{Fe}^{2+}$	15,4	12,9	10,5	8,0	5,6	3,1	0,6
(2.9)	$\text{Au} + [\text{Fe}(\text{SCN})_5]^{2-} = [\text{Au}(\text{SCN})_2]^- + 3\text{SCN}^- + \text{Fe}^{2+}$	14,8	12,4	9,9	7,4	4,9	2,4	-0,1
(2.10)	$\text{Au} + 2\text{SCN}^- + \text{Fe}^{3+} = [\text{Au}(\text{SCN})_2]^- + \text{Fe}^{2+}$	-20,5	-24,2	-27,9	-31,5	-35,2	-38,9	-42,6
(2.11)	$\text{Au} + 2\text{SCN}^- = [\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$	53,8	50,1	46,4	42,8	39,1	35,4	31,7
(2.12)	$\text{Au} + [\text{FeSCN}]^{2+} + \text{SCN}^- = [\text{Au}(\text{SCN})_2]^- + \text{Fe}^{2+}$	-6,1	-9,3	-12,5	-15,7	-18,8	-22,0	-25,2

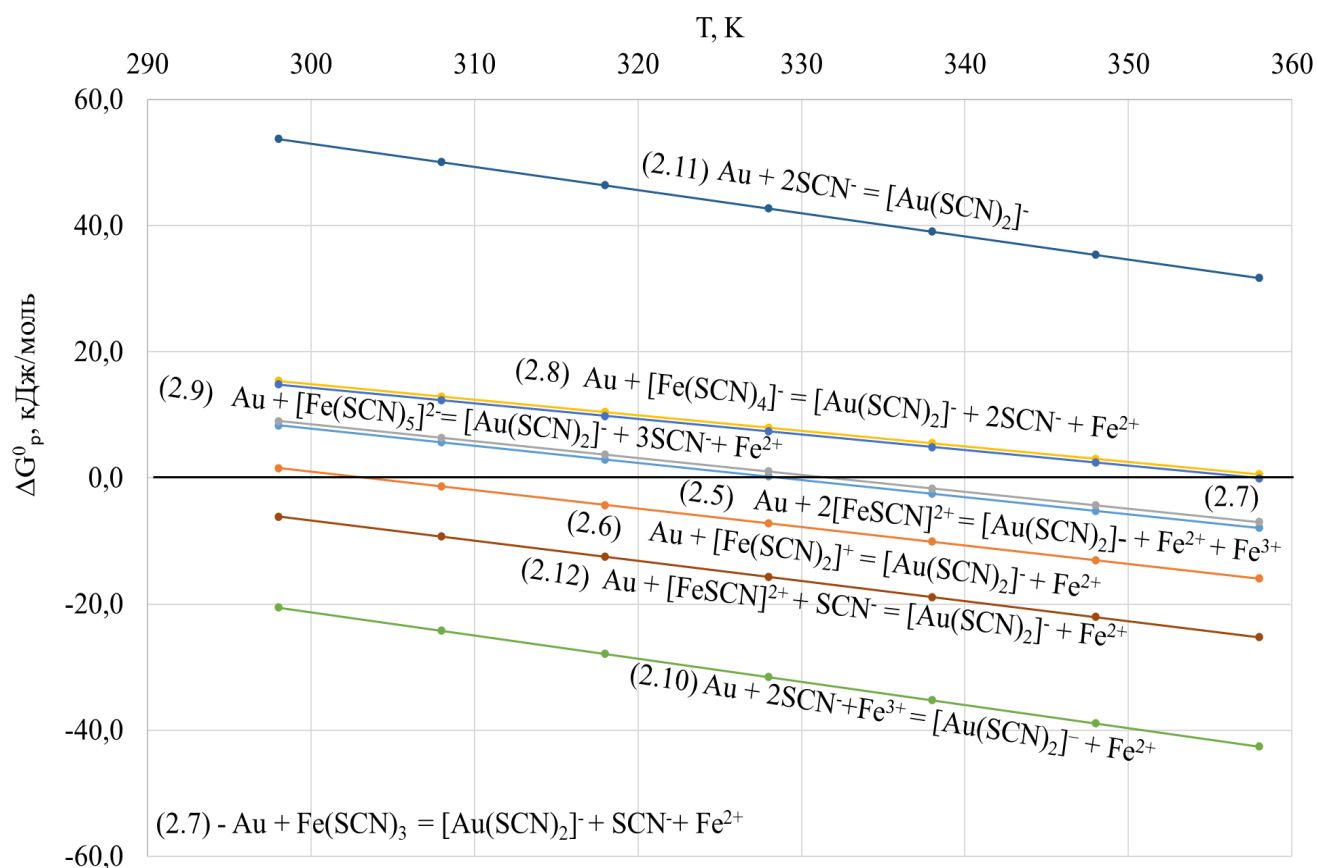


Рисунок 2.1 – Изменение энергии Гиббса реакций образования $[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$ при различных температурах

Показано, что с увеличением температуры от 298 до 358 К значение ΔG^0_p реакций образования тиоцианатного комплекса золота (I) линейно уменьшается (становится более отрицательным), что указывает на увеличение термодинамической вероятности процесса. Превалирующими будут реакции (2.10) и (2.12), протекающие самопроизвольно во всем диапазоне температур. При этом реакция (2.10) является в данном случае наиболее вероятной.

В таблице 2.3 и на рисунке 2.2 представлены изменения энергий Гиббса реакций образования тиоцианатного комплекса золота (III) при различных температурах.

Таблица 2.3 – Изменение энергии Гиббса реакций образования $[\text{Au}(\text{SCN})_4]^-$ при различных температурах

№ Реакции	Образование тиоцианатного комплекса золота (III)	Изменение энергии Гиббса реакций при различной температуре, кДж						
		298 К	308 К	318 К	328 К	338 К	348 К	358 К
(2.13)	$\text{Au} + 4[\text{FeSCN}]^{2+} = [\text{Au}(\text{SCN})_4]^- + 3\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$	20,0	13,5	7,1	0,7	-5,7	-12,1	-18,6
(2.14)	$\text{Au} + 3[\text{Fe}(\text{SCN})_2]^+ = [\text{Au}(\text{SCN})_4]^- + 2\text{SCN}^- + 3\text{Fe}^{2+}$	28,6	22,5	16,4	10,2	4,1	-2,0	-8,2
(2.15)	$\text{Au} + 3\text{Fe}(\text{SCN})_3 = [\text{Au}(\text{SCN})_4]^- + 5\text{SCN}^- + 3\text{Fe}^{2+}$	51,1	45,7	40,3	34,9	29,5	24,2	18,8
(2.16)	$\text{Au} + 3[\text{Fe}(\text{SCN})_4]^- = [\text{Au}(\text{SCN})_4]^- + 8\text{SCN}^- + 3\text{Fe}^{2+}$	70,1	65,3	60,6	55,8	51,1	46,4	41,6
(2.17)	$\text{Au} + 3[\text{Fe}(\text{SCN})_5]^{2-} = [\text{Au}(\text{SCN})_4]^- + 11\text{SCN}^- + 3\text{Fe}^{2+}$	68,3	63,5	58,7	54,0	49,2	44,4	39,6
(2.18)	$\text{Au} + 4\text{SCN}^- + \text{Fe}^{3+} = [\text{Au}(\text{SCN})_4]^- + \text{Fe}^{2+}$	-37,8	-46,1	-54,5	-62,9	-71,2	-79,6	-87,9
(2.19)	$\text{Au} + 3\text{SCN}^- + [\text{FeSCN}]^{2+} = [\text{Au}(\text{SCN})_4]^- + \text{Fe}^{2+}$	-23,3	-31,2	-39,1	-47,0	-54,8	-62,7	-70,6
(2.20)	$\text{Au} + 2\text{Fe}(\text{SCN})_3 + 3\text{Fe}^{3+} = [\text{Au}(\text{SCN})_4]^- + \text{SCN}^- + 3\text{Fe}^{2+}$	21,4	15,1	8,7	2,3	-4,0	-10,4	-16,8
(2.21)	$\text{Au} + [\text{Fe}(\text{SCN})_4]^- + 2\text{Fe}^{3+} = [\text{Au}(\text{SCN})_4]^- + \text{Fe}^{2+}$	-1,8	-9,0	-16,1	-23,3	-30,4	-37,6	-44,8
(2.22)	$\text{Au} + 4\text{SCN}^- = [\text{Au}(\text{SCN})_4]^-$	185	176	168	160	151	143	135

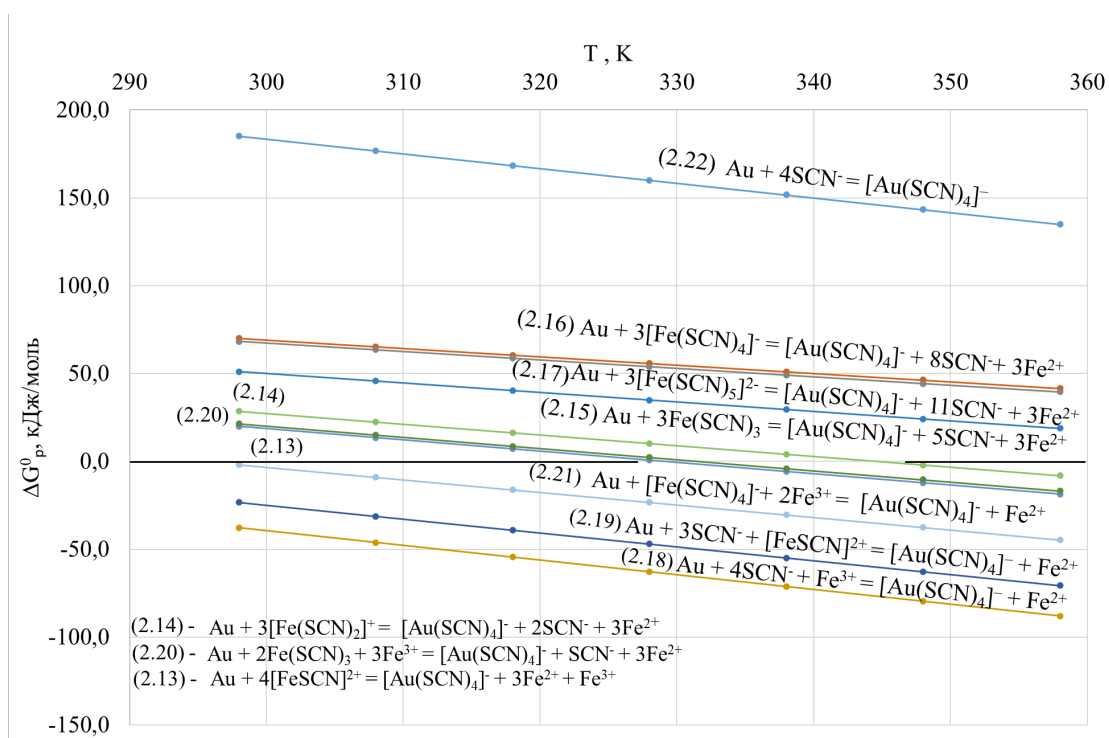


Рисунок 2.2 – Изменение энергии Гиббса реакций образования $[\text{Au}(\text{SCN})_4]^-$ при различных температурах

Показано, что превалирующими в данном случае будут реакции (2.18), (2.19) и (2.21), протекающие самопроизвольно во всем диапазоне температур. При этом реакция (2.18) является в данном случае наиболее вероятной.

В таблице 2.4 и на рисунке 2.3 представлены изменения энергий Гиббса реакций образования AuSCN при различных температурах.

Таблица 2.4 – Изменение энергии Гиббса реакций образования AuSCN при различных температурах

№ Реакции	Образование простого тиоцианата золота	Изменение энергии Гиббса реакций при различной температуре, кДж						
		298 К	308 К	318 К	328 К	338 К	348 К	358 К
(2.23)	$\text{Au} + [\text{FeSCN}]^{2+} = \text{AuSCN} + \text{Fe}^{2+}$	16,1	13,6	11,2	8,8	6,3	3,9	1,5
(2.24)	$\text{Au} + [\text{Fe}(\text{SCN})_2]^+ = \text{AuSCN} + \text{SCN}^- + \text{Fe}^{2+}$	23,8	21,6	19,4	17,2	15,1	12,9	10,7
(2.25)	$\text{Au} + \text{Fe}(\text{SCN})_3 = \text{AuSCN} + 2\text{SCN}^- + \text{Fe}^{2+}$	31,3	29,3	27,4	25,5	23,5	21,6	19,7
(2.26)	$\text{Au} + [\text{Fe}(\text{SCN})_4]^- = \text{AuSCN} + 3\text{SCN}^- + \text{Fe}^{2+}$	37,6	35,9	34,2	32,4	30,7	29,0	27,3
(2.27)	$\text{Au} + [\text{Fe}(\text{SCN})_5]^{2-} = \text{AuSCN} + 4\text{SCN}^- + \text{Fe}^{2+}$	37,0	35,3	33,6	31,8	30,1	28,3	26,6
(2.28)	$\text{Au} + \text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- = \text{AuSCN} + \text{Fe}^{2+}$	1,7	-1,3	-4,2	-7,1	-10,0	-13,0	-15,9
(2.29)	$\text{Au} + \text{SCN}^- = \text{AuSCN}$	76,0	73,0	70,1	67,2	64,3	61,3	58,4

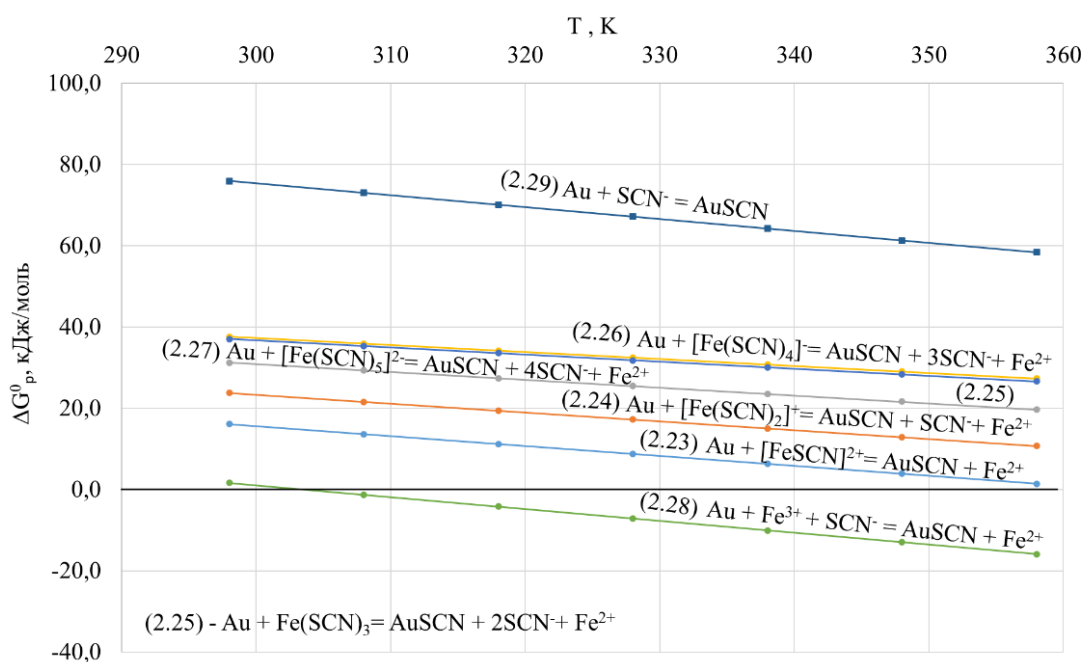


Рисунок 2.3 – Изменение энергии Гиббса реакций образования AuSCN при различных температурах

Показано, что наиболее вероятной будет реакция (2.28), которая начинает протекать самопроизвольно при температуре выше 303–305 К. Прочие рассмотренные реакции имеют положительное значение ΔG^0_p и вероятность их протекания без дополнительных энергетических факторов близка к нулевой. Возможно, процесс образования AuSCN при выщелачивании имеет иной механизм, не связанный с взаимодействием металлического золота с тиоцианатом. Тем не менее, образование AuSCN – подтвержденный факт [63], который требует теоретического и практического решения.

В таблице 2.5 и на рисунке 2.4 представлены значения изменений энергий Гиббса реакций растворения AuSCN с образованием тиоцианатного комплекса золота (I) при различных температурах.

Таблица 2.5 – Изменение энергии Гиббса реакций растворения AuSCN с образованием комплекса $[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$

№ Реакции	Растворение простого тиоцианата золота (I) с образованием комплекса золота (I)	Изменение энергии Гиббса реакций при различной температуре, кДж						
		298 К	308 К	318 К	328 К	338 К	348 К	358 К
(2.30)	$\text{AuSCN} + \text{SCN}^- = [\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$	-22,2	-22,9	-23,7	-24,4	-25,2	-25,9	-26,7
(2.31)	$\text{AuSCN} + [\text{FeSCN}]^{2+} = [\text{Au}(\text{SCN})_2]^- + \text{Fe}^{3+}$	-7,8	-8,0	-8,3	-8,5	-8,8	-9,1	-9,3
(2.32)	$\text{AuSCN} + [\text{Fe}(\text{SCN})_2]^+ = [\text{Au}(\text{SCN})_2]^- + [\text{FeSCN}]^{2+}$	-14,5	-15,0	-15,5	-16,0	-16,4	-16,9	-17,4
(2.33)	$\text{AuSCN} + \text{Fe}(\text{SCN})_3 = [\text{Au}(\text{SCN})_2]^- + [\text{Fe}(\text{SCN})_2]^+$	-14,7	-15,2	-15,7	-16,2	-16,7	-17,2	-17,7
(2.34)	$\text{AuSCN} + [\text{Fe}(\text{SCN})_4]^- = [\text{Au}(\text{SCN})_2]^- + \text{Fe}(\text{SCN})_3$	-15,9	-16,4	-16,9	-17,5	-18,0	-18,5	-19,1

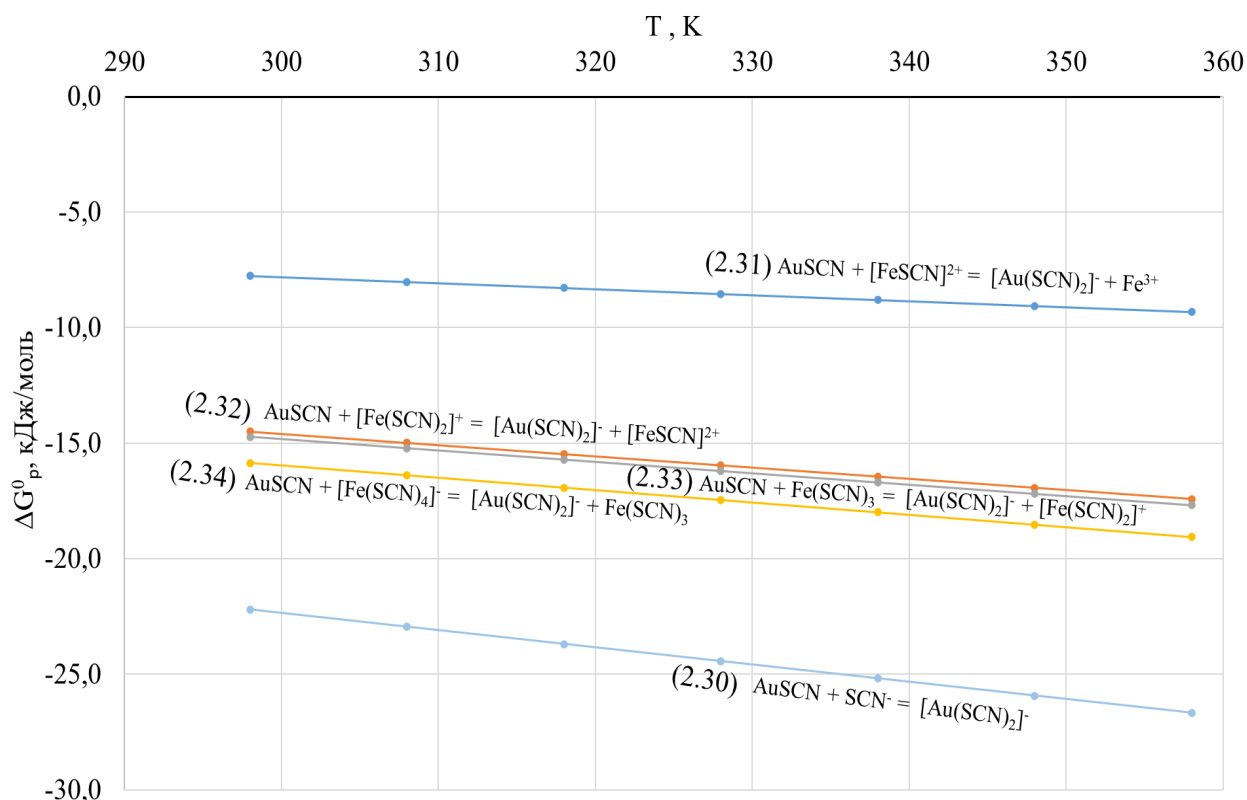


Рисунок 2.4 – Изменение энергии Гиббса реакций растворения AuSCN с образованием $[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$ при различных температурах

Показано, что все рассматриваемые реакции протекают самопроизвольно во всем диапазоне температур, что можно объяснить низким энергетическим барьером ввиду отсутствия окислительно-восстановительного процесса. При этом влияние температуры не оказывает заметного (значительного) влияния на растворение AuSCN. Основным фактором растворения простого тиоцианата золота является наличие в системе свободного тиоцианата, в большей степени – тиоцианат-иона, см. реакцию (2.30).

В таблице 2.6 и на рисунке 2.5 представлены изменения энергий Гиббса реакций растворения простого тиоцианата золота (I) с образования тиоцианатного комплекса золота (III) при различных температурах.

Таблица 2.6 – Изменение энергии Гиббса реакций растворения AuSCN с образованием $[\text{Au}(\text{SCN})_4]^-$ при различных температурах

№ Реакции	Растворение простого тиоцианата золота (I) с образованием комплекса золота (III)	Изменение энергии Гиббса реакций при различной температуре, кДж						
		298 К	308 К	318 К	328 К	338 К	348 К	358 К
(2.35)	$\text{AuSCN} + 2[\text{Fe}(\text{SCN})_2]^+ = [\text{Au}(\text{SCN})_4]^- + 2\text{Fe}^{2+} + \text{SCN}^-$	5,8	1,9	-2,1	-6,0	-10,0	-13,9	-17,9
(2.36)	$\text{AuSCN} + 2\text{Fe}(\text{SCN})_3 = [\text{Au}(\text{SCN})_4]^- + 2\text{Fe}^{2+} + 3\text{SCN}^-$	20,8	17,3	13,9	10,4	7,0	3,5	0,1
(2.37)	$\text{AuSCN} + 2[\text{Fe}(\text{SCN})_4]^- = [\text{Au}(\text{SCN})_4]^- + 2\text{Fe}^{2+} + 5\text{SCN}^-$	33,4	30,4	27,4	24,4	21,3	18,3	15,3
(2.38)	$\text{AuSCN} + 3\text{SCN}^- + 2\text{Fe}^{3+} = [\text{Au}(\text{SCN})_4]^- + 2\text{Fe}^{2+}$	-38,5	-43,9	-49,3	-54,8	-60,2	-65,6	-71,1
(2.39)	$\text{AuSCN} + \text{SCN}^- + 2[\text{FeSCN}]^{2+} = [\text{Au}(\text{SCN})_4]^- + 2\text{Fe}^{2+}$	-9,6	-14,1	-18,5	-23,0	-27,5	-31,9	-36,4

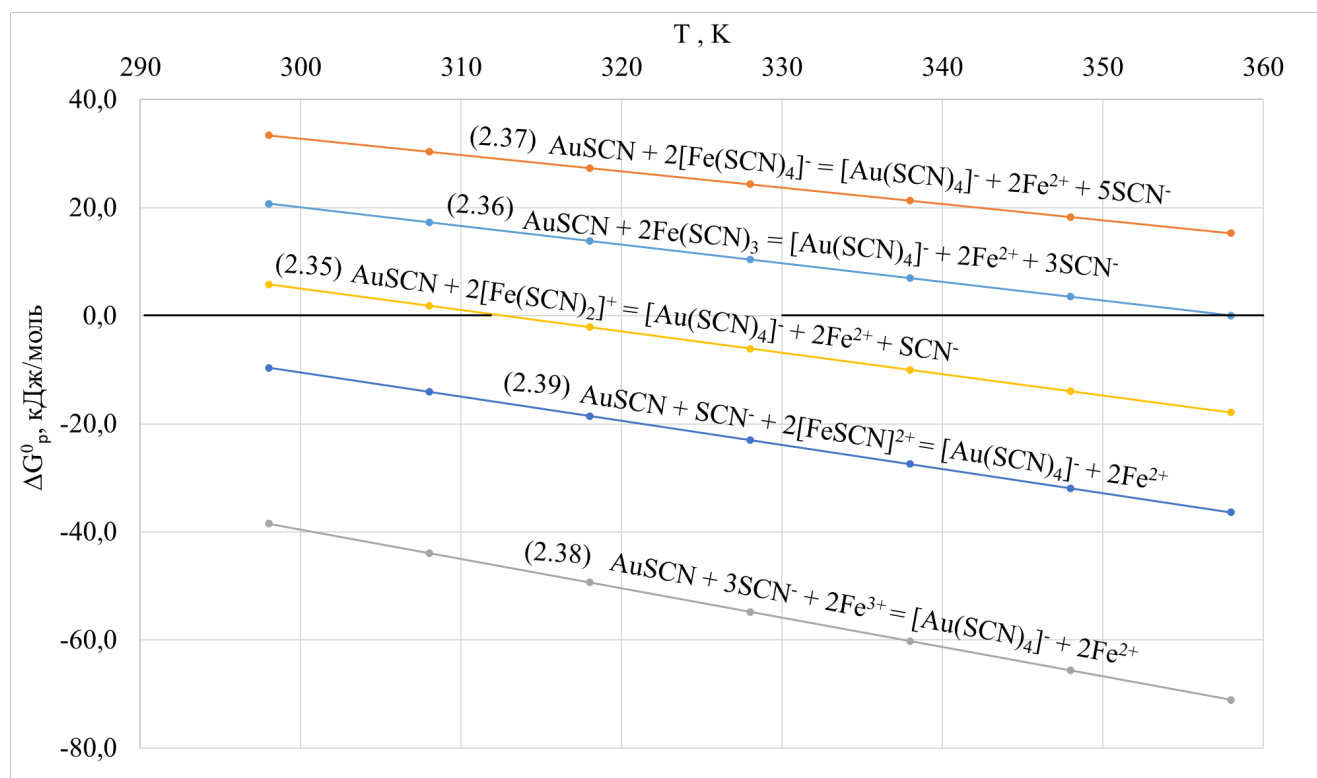


Рисунок 2.5 - Изменение энергии Гиббса реакций растворения AuSCN с образованием тиоцианатного $[\text{Au}(\text{SCN})_4]^-$ при различных температурах

Показано, что в изученном интервале температур основными будут реакции (2.38) и (2.39). При этом реакция (2.38) является в данном случае наиболее вероятной. Расчетами подтверждена возможность перехода (растворения) AuSCN с образованием тетратиоцианоаурат (III)-иона.

Также выявлен наиболее вероятный механизм образования AuSCN путем восстановления комплекса $[\text{Au}(\text{SCN})_4]^-$ ионами Fe(II), согласно реакциям (2.35)–(2.37), у которых $\Delta G_p^0 > 0$ и, вследствие чего, их протекание возможно в обратном направлении – в сторону исходных продуктов. В данном случае вероятность разрушения (восстановления) комплекса $[\text{Au}(\text{SCN})_4]^-$ обратно пропорциональна температуре. Таким образом показано, что наличие в системе ионов Fe(II) (следовательно, снижение потенциала) может приводить к потерям золота в форме простого тиоцианата.

Таким образом, термодинамический анализ системы $\text{Au}-\text{SCN}^--\text{Fe}^{3+}$ подтвердил, что ионы Fe(III) являются эффективным окислителем золота. Это обусловлено тем, что в присутствии тиоцианат-ионов за счет комплексообразования происходит снижение реального потенциала окисления золота. Для пары $[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-/\text{Au}$ потенциал снижается до 0,55 В, а для пары $[\text{Au}(\text{SCN})_4]^-/\text{Au}$ – до 0,64 В, что делает возможным протекание окислительно-восстановительных реакций. При этом стандартный потенциал пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ равен 0,77 В, что превышает потенциалы окисления золота в тиоцианатных средах и обеспечивает высокую термодинамическую вероятность его растворения.

Образование осадка AuSCN на поверхности золота протекает главным образом при прямом окислении золота ионами Fe(III) в условиях дефицита свободных тиоцианат-ионов или при восстановлении комплекса $[\text{Au}(\text{SCN})_4]^-$ избытком Fe(II). При этом термодинамические расчеты подтверждают способность данного соединения к дальнейшему растворению с образованием комплексов $[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$ и $[\text{Au}(\text{SCN})_4]^-$ в присутствии свободных тиоцианат-ионов, ионов Fe(III) и тиоцианатных комплексов железа.

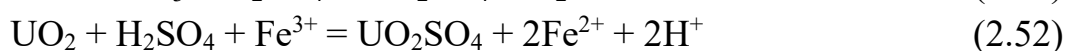
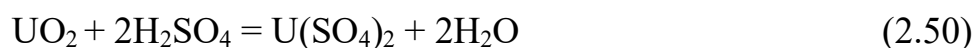
2.2 Термодинамика выщелачивания урана

2.2.1. Исходные данные и методика термодинамических расчетов

Эффективность сернокислотного извлечения урана из рудного сырья определяется формами его нахождения в минералах, представленных

преимущественно оксидами четырехвалентного (UO_2) и шестивалентного (UO_3) урана.

Соединения шестивалентного (UO_3) урана хорошо растворимы в сернокислых растворах в отличие от соединений четырехвалентного (UO_2), для растворения которого необходим высокий ОВП системы, способный окислить уран до шестивалентного состояния [98]. Поэтому для ускорения процесса растворения UO_2 необходим окислитель, роль которого, как и при тиоцианатном выщелачивании золота, выполняют ионы Fe(III) . Растворение оксидов урана при выщелачивании протекает согласно реакциям (2.50)–(2.54):

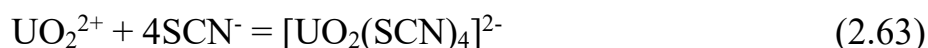
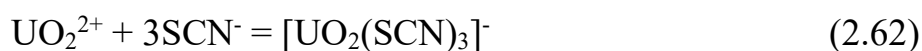
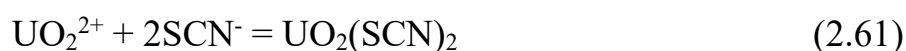


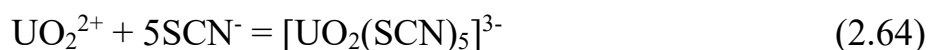
В условиях совместного сернокислотного тиоцианатного выщелачивания золота и урана критически важной становится оценка термодинамической вероятности взаимодействия растворенных форм (ионов, соединений) урана с тиоцианат-ионами. Поскольку формирование данных соединений представляет собой конкурирующий процесс, ведущий к нецелевому расходу реагента, была проведена термодинамическая оценка вероятных реакций (2.55)–(2.64).

Образование тиоцианатного комплекса урана (IV)



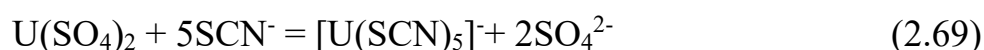
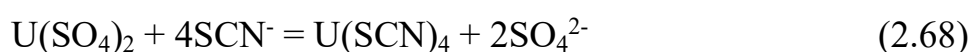
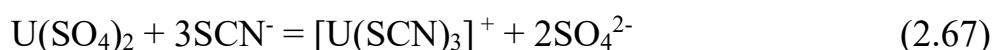
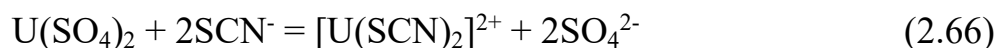
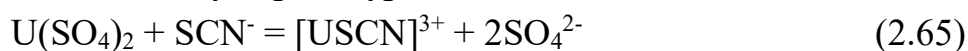
Образование тиоцианатного комплекса урана (VI)



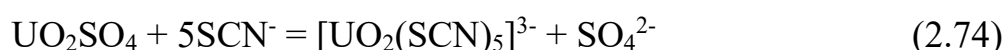
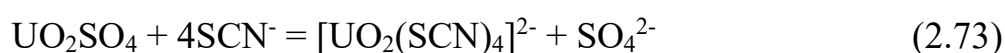
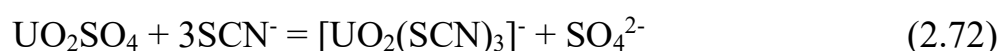
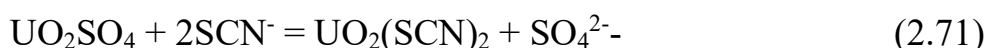
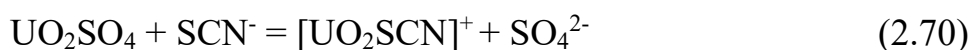


В сернокислой среде уран преобладает в виде сульфатов урана и уранила, однако в присутствии тиоцианата могут протекать следующие вероятные реакции, приводящие к нежелательному переходу урана из сульфатных форм в тиоцианатные, согласно реакциям (2.65)–(2.74).

Взаимодействие сульфата урана с тиоцианат-ионом



Взаимодействие сульфата уранила с тиоцианат-ионом



В основу термодинамического анализа выщелачивания UO_2 и UO_3 сернокислыми растворами и взаимодействия ионов U^{4+} и U^{6+} с SCN^- положен принцип аддитивности, согласно которому изменение энергии Гиббса реакции рассчитывается как сумма изменений стандартных энергий образования всех участников химического взаимодействия согласно уравнению (2.75):

$$\Delta G_p^0 = \Sigma(n \cdot \Delta G_{f,\text{продукты}}^0) - \Sigma(m \cdot \Delta G_{f,\text{исходные}}^0), \quad (2.75)$$

где n , m – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Расчеты также выполнены для температуры 298 К, т.к. в данном случае уран является попутным компонентом, и для оценки его поведения в тиоцианатных растворах рассматривали стандартные условия

Изменение стандартной энергии Гиббса образования соединений, участвующих в термодинамических расчетах представлены в таблице 2.7.

2.7 – Изменение стандартной энергии Гиббса образования веществ [99, 100]

Продукт	Изменение энергии Гиббса образования, кДж/моль	Продукт	Изменение энергии Гиббса образования, кДж/моль	Продукт	Изменение энергии Гиббса образования, кДж/моль
U^{4+}	-529	Fe^{3+}	-16,2	$U(SCN)_4$	-177
UO_2^{2+}	-952	Fe^{2+}	-91,5	$U(SCN)_5^-$	-87,1
UO_2	-1031	SO_4^{2-}	-744	UO_2SCN^+	-862
UO_3	-1140	SCN^-	92,7	$UO_2(SCN)_2$	-770
H_2SO_4	-744	$USCN^{3+}$	-442	$UO_2(SCN)_3^-$	-678
$U(SO_4)_2$	-2079	$U(SCN)_2^{2+}$	-355	$UO_2(SCN)_4^{2-}$	-586
UO_2SO_4	-1714	$U(SCN)_3^+$	-274	$UO_2(SCN)_5^{3-}$	-492

2.2.2 Результаты расчетов и их обсуждение

В таблице 2.8 представлены реакции выщелачивания урана из руд (для оксидов урана (IV) и (VI)) и значения изменений энергии Гиббса.

Таблица 2.8 – Изменение энергий Гиббса реакций выщелачивания оксидов урана

№	Реакции	ΔG_{298}^0 , кДж
(2.50)	$UO_2 + 2H_2SO_4 = U(SO_4)_2 + 2H_2O$	-33,7
(2.51)	$UO_3 + H_2SO_4 = UO_2SO_4 + H_2O$	-67,4
(2.52)	$UO_2 + H_2SO_4 + Fe^{3+} = UO_2SO_4 + 2Fe^{2+} + 2H^+$	-105,5
(2.53)	$UO_2 + Fe_2(SO_4)_3 = UO_2SO_4 + 2FeSO_4$	-77,71
(2.54)	$UO_2 + 2Fe^{3+} = UO_2^{2+} + 2Fe^{2+}$	-70,8

Реакция сернокислотного выщелачивания оксида урана (VI) термодинамически более вероятна, чем выщелачивание оксида урана (IV), однако добавка ионов $Fe(III)$ значительно повышает вероятность выщелачивания оксида урана (IV), окисляя его до шестивалентного, хорошо растворимого соединения.

В таблице 2.9 представлены значения изменений энергий Гиббса реакций взаимодействия ионов четырех и шестивалентного урана с тиоцианат-ионом.

Таблица 2.9 – Изменение энергий Гиббса реакций взаимодействия ионов урана с тиоцианат-ионом

№ Реакции	Реакции	ΔG_{298}^0 , кДж
(2.55)	$U^{4+} + SCN^- = USCN^{3+}$	-6,7
(2.56)	$U^{4+} + 2SCN^- = U(SCN)_2^{2+}$	-11,5
(2.57)	$U^{4+} + 3SCN^- = U(SCN)_3^+$	-22,6
(2.58)	$U^{4+} + 4SCN^- = U(SCN)_4$	-18,9
(2.59)	$U^{4+} + 5SCN^- = U(SCN)_5^-$	-21,6
(2.60)	$UO_2^{2+} + SCN^- = UO_2SCN^+$	-2,2

(2.61)	$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{SCN}^- = \text{UO}_2(\text{SCN})_2$	-3,4
(2.62)	$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{SCN}^- = \text{UO}_2(\text{SCN})_3^-$	-4,1
(2.63)	$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{SCN}^- = \text{UO}_2(\text{SCN})_4^{2-}$	-4,3
(2.64)	$\text{UO}_2^{2+} + 5\text{SCN}^- = \text{UO}_2(\text{SCN})_5^{3-}$	-4,1

Взаимодействие ионов урана и уранила с тиоцианат-ионом термодинамически возможно ($\Delta G < 0$). Однако, вероятность образования уран/уранил-тиоцианатных комплексов значительно меньше, чем образование сульфатов (см. таблицу 2.8), поэтому степень протекания реакций (2.57)–(2.66) в сульфатной среде будет незначительна, особенно для уранил-ионов, которые при сернокислотном выщелачивании будут преобладать в растворе в виде сульфатов.

В таблице 2.10 приведены данные величин изменений энергий Гиббса реакций взаимодействия уран- и уранил-сульфатов с тиоцианат-ионом.

Таблица 2.10 – Изменение энергий Гиббса реакций взаимодействия уран- и уранил-сульфатов с тиоцианат-ионом

№ Реакции	Реакции	ΔG_{298}^0 , кДж
(2.65)	$\text{U}(\text{SO}_4)_2 + \text{SCN}^- = \text{USCN}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-}$	54,1
(2.66)	$\text{U}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{SCN}^- = \text{U}(\text{SCN})_2^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-}$	49,2
(2.67)	$\text{U}(\text{SO}_4)_2 + 3\text{SCN}^- = \text{U}(\text{SCN})_3^+ + 2\text{SO}_4^{2-}$	38,1
(2.68)	$\text{U}(\text{SO}_4)_2 + 4\text{SCN}^- = \text{U}(\text{SCN})_4 + 2\text{SO}_4^{2-}$	41,8
(2.69)	$\text{U}(\text{SO}_4)_2 + 5\text{SCN}^- = \text{U}(\text{SCN})_5 + 2\text{SO}_4^{2-}$	39,1
(2.70)	$\text{UO}_2\text{SO}_4 + \text{SCN}^- = \text{UO}_2\text{SCN}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	15,7
(2.71)	$\text{UO}_2\text{SO}_4 + 2\text{SCN}^- = \text{UO}_2(\text{SCN})_2 + \text{SO}_4^{2-}$	14,5
(2.72)	$\text{UO}_2\text{SO}_4 + 3\text{SCN}^- = \text{UO}_2(\text{SCN})_3^- + \text{SO}_4^{2-}$	13,8
(2.73)	$\text{UO}_2\text{SO}_4 + 4\text{SCN}^- = \text{UO}_2(\text{SCN})_4^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$	13,6
(2.74)	$\text{UO}_2\text{SO}_4 + 5\text{SCN}^- = \text{UO}_2(\text{SCN})_5^{3-} + \text{SO}_4^{2-}$	13,8

Показано, что взаимодействие сульфатов урана и уранила с тиоцианатом термодинамически невыгодно. Изменение энергий Гиббса данных реакций имеют положительные значения.

Таким образом, результаты термодинамических расчетов подтверждают, что при выщелачивании урана из урановых руд в сернокислой среде приоритетными являются процессы растворения оксида урана (UO_3), а также окислительное растворение оксида урана (UO_2) в присутствии ионов Fe(III). При этом вероятность взаимодействия соединений урана с тиоцианатом в растворе будет крайне мала, что теоретически не будет влиять на его расход [101].

2.3 Выводы по главе 2

Установлено, что повышение температуры смещает химическое равновесие процесса выщелачивания золота тиоцианатом в сторону образования продуктов реакций, и при нагреве преобладающей формой становится комплекс $[\text{Au}(\text{SCN})_4]^-$. Процесс комплексообразования золота со свободными тиоцианат-ионами является наиболее термодинамически выгодным при участии свободных ионов $\text{Fe}(\text{III})$ и моно thiоцианатного комплекса железа $[\text{FeSCN}]^{2+}$ во всем исследованном температурном диапазоне. В то же время окислительно-восстановительные взаимодействия с высшими тиоцианатами железа ($n = 3-5$) термодинамически затруднены. Тем не менее, несмотря на это, форма $[\text{Fe}(\text{SCN})_4]^-$ также способна окислять золото согласно реакции (2.21).

Установлено, что при температурах выше 303–305 К в процессе тиоцианатного выщелачивания может образовываться труднорастворимый AuSCN , который оказывает негативное влияние на растворение золота.

Показано, что образование AuSCN происходит в условиях выраженного недостатка окислителя и тиоцианат-ионов. Также AuSCN может быть продуктом восстановления комплексов $[\text{Au}(\text{SCN})_4]^-$ ионами $\text{Fe}(\text{II})$. Однако, при избытке свободных тиоцианат-ионов AuSCN может растворяться с образованием растворимых тиоцианатных комплексов золота (I) и (III).

Термодинамические расчеты подтверждают, что растворение диоксида урана в сернокислых средах протекает преимущественно при участии ионов $\text{Fe}(\text{III})$, которые окисляют уран до шестивалентного состояния. В то же время растворение триоксида урана в сернокислой среде реализуется без участия окислителя.

Процессы взаимодействия ионов урана и уранила с тиоцианат-ионами термодинамически менее вероятны, чем формирование сульфатов. При этом последующее взаимодействие образующихся сульфатов урана с тиоцианат-ионами термодинамически невыгодно. Таким образом, при сернокисотно-тиоцианатном выщелачивании уран связывается только в устойчивые сульфатные соединения. Это позволяет избежать побочных реакций и исключает нецелевой расход тиоцианата.

Таким образом, расчеты доказали возможность сернокислотно-тиоцианатного выщелачивания золотоурановых руд. При этом золото переходит в раствор в виде тиоцианатных, а уран – в форме сульфатных комплексов. Для повышения извлечения золота и урана необходимо поддерживать постоянную концентрацию ионов Fe(III) в растворе и препятствовать накоплению ионов Fe(II) .

Теоретические результаты работы внедрены в учебный процесс ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет» для обучения по направлению «Металлургия» (имеется акт внедрения, Приложение А).

3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ СОВМЕСТНОГО АГИТАЦИОННОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЗОЛОТА И УРАНА ИЗ РУДЫ СЕРНОКИСЛЫМИ ТИОЦИАНАТНЫМИ РАСТВОРАМИ

По результатам термодинамических расчетов и выявлению возможности совместного выщелачивания золота и урана нами были проведены лабораторные исследования по сернокислотно-тиоцианатному выщелачиванию в АО «Иргиредмет» [102–105].

Целью настоящих исследований являлось определение оптимального режима и параметров одновременного (совместного) выщелачивания Au и U из исследуемой руды. Полученные результаты могут быть использованы в качестве основы при проведении пилотных испытаний по кучному выщелачиванию окисленной золотоурановой руды. Также определенные режимы можно применять для чанового (агитационного) выщелачивания золотоурановых руд.

3.1 Окисленная золотоурановая руда как объект исследования

3.1.1. Исследование вещественного состава руды

Химический состав руды

Объектом исследований по совместному сернокислотно-тиоциантному выщелачиванию золота и урана послужила проба золотоурановой руды одного из месторождений Российской Федерации. Проба является представительной для окисленных и полуокисленных руд. Химический состав пробы руды представлен в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Химический состав пробы руды

Компоненты	Содержание, масс. %	Компоненты	Содержание, масс. %
SiO ₂	65,9	Cd	<0,005
Al ₂ O ₃	15,9	Ba	0,068
TiO ₂	0,5	Cr	0,011
CaO	0,8	Hg	<0,005
Na ₂ O	0,8	La	<0,005
K ₂ O	7,4	Mo	0,0003
MgO	0,3	Ni	0,0015
MnO	0,02	Sc	0,0014
P ₂ O ₅	0,3	Se	<0,005

Fe _{общ.}	4,28	Sn	<0,005
Fe _{сульф.}	0,02	Sr	0,034
Fe _{окисл.}	4,26	Te	<0,005
S _{общ.}	0,097	V	0,077
S _{сульф.}	0,020	W	<0,005
S _{окисл.}	0,077	Y	0,0014
Zn	0,0039	Zr	0,0029
Cu	0,0043	C _{общ.}	<0,05
Pb	0,0005	C _{орг.}	<0,05
As	0,058	C _{карб.}	<0,05
Sb	0,0013	U, г/т	48,7
Be	<0,005	Ag, г/т	6,9
Bi	<0,005	Au, г/т	0,80

Показано, что проба руды на 91,6 % состоит из литофильных компонентов с преобладанием оксида кремния до 65,9 %.

Рудные компоненты представлены главным образом железом, содержание которого в пробах составляет 4,28 % масс., и оно практически полностью находится в оксидной форме. Содержание цинка, свинца, меди, мышьяка и сурьмы составляют тысячные доли процента. Доля общей серы составляет менее 0,05 % масс. Содержание углерода, связанного с карбонатами, незначительно и составляет <0,05 % масс. Доля углерода в органической форме ниже порога обнаружения <0,05 % масс.

Степень окисленности руды, рассчитанная по железу, составляет 99,5 %. Таким образом, проба относится к окисленному типу руд [8].

Основными полезными компонентами в пробах являются золото, содержание которого составляет 0,8 г/т, а также уран с содержанием 48,7 г/т (0,00487 % масс.).

Минеральный состав руды

Минеральный состав исследуемой пробы определяли методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-6000. Минеральный состав пробы руды представлен в таблице 3.2 и на дифрактограмме (рисунок 3.1).

Таблица 3.2 – Минеральный состав проб руды

Минералы, группы минералов	Содержание, % масс.
<i>Породообразующие</i>	94
Кварц	39,5
Калиевый полевой шпат	42
Плагиоклазы (альбит, олигоклаз)	7,5
Слюда (мусковит, биотит)	3
Амфиболы	2
<i>Сульфиды, в т.ч пирит, арсенопирит, халькопирит</i>	Редкие и единичные зерна
Гидроксиды железа (лимонит, гетит, гидрогетит)	4,6
Скородит	0,1
Магнетит	0,6
Рутил	0,4
Апатит	0,2
Акцессорные минералы: ильменит, монацит, шеелит, барит, лейкоксен, пироксен	0,1
Итого:	100

Показано, что основными минералами, обладающими кристаллическим строением, являются: плагиоклазы, калиевый полевой шпат, кварц, амфиболы, биотит.

Также установлено, что проба руды на 94,0 % состоит из породообразующих минералов с преобладанием кварца (до 39,5 % масс.) и калиевого полевого шпата (до 42,0 % масс.).



Рисунок 3.1 – Дифрактограмма исходной пробы руды

Уран в пробе находится в составе первичных минеральных фаз, представленных браннеритом $(U^{4+}, Ca, Y, Ce)(Ti, Fe)_2O_6 \cdot nH_2O$ и в меньшей степени

коффинитом – $U[SiO_4(OH)_4]$. Присутствие данных минеральных форм характеризует исследуемую руду как упорную по отношению к выщелачиванию урана [106].

При исследовании руды на автоматизированном минералогическом комплексе TESCAN TIMA3 LMH FEG (TESCAN GROUP a.s. Чехия) были зафиксированы зерна урансодержащего минерала с формой выделений от массивной до спутано-волокнистого агрегата. Его элементный состав % масс.: U – 38,86–58,73, Ti – 6,71–25,71, Fe – 3,10–17,06, O – 14,3–18,3, V – 10,19–17,89, Al – 1,37–4,37. Размер зерен от 5 до 150 мкм (рисунок 3.2).

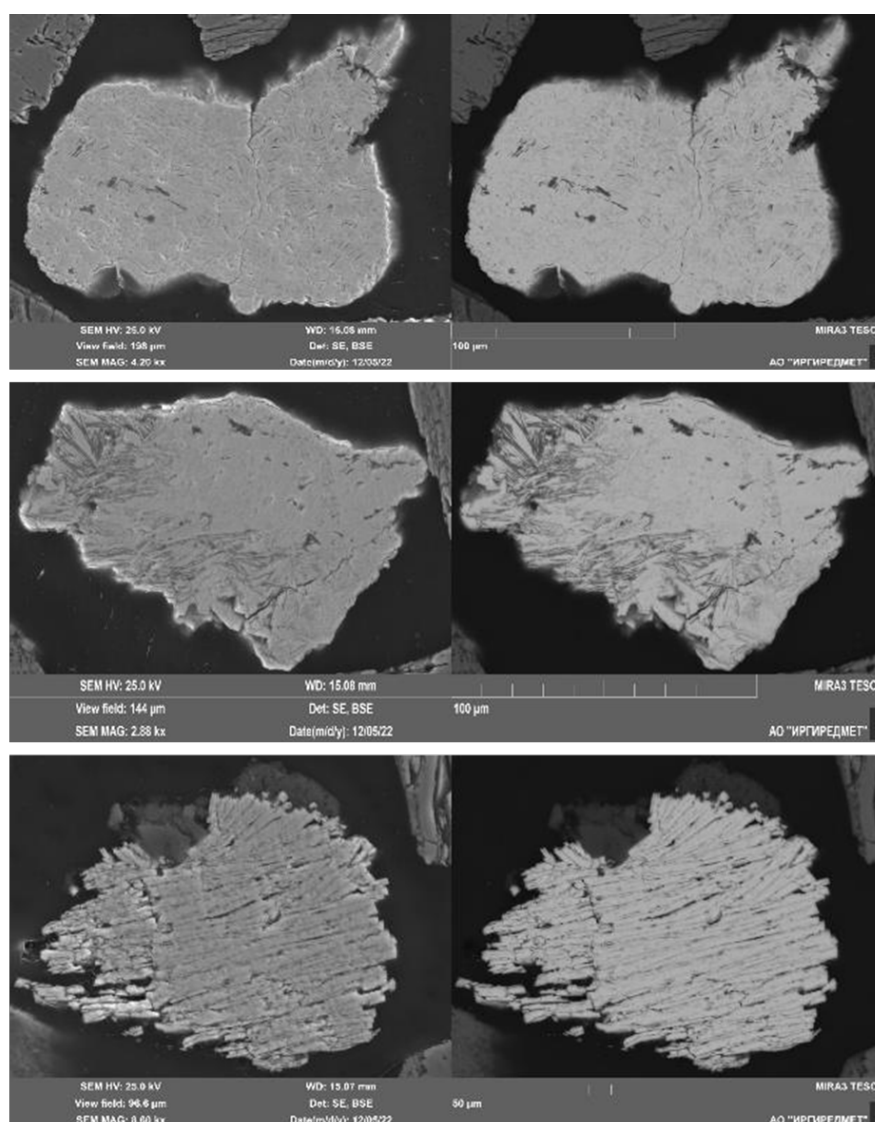


Рисунок 3.2 – Электронная микрофотография морфологических разновидностей минералов урана в исследуемой руде

3.1.2. Золото и его упорность в руде

Рациональный анализ на золото в исходной пробе выполнен по методике для золото -, серебросодержащих руд [107] на навеске массой 1 кг при крупности измельчения 95,0 % класса минус 0,071 мм.

Определены следующие формы нахождения золота: свободное (извлекаемое амальгамацией); в сростках с рудными и породообразующими компонентами (извлекаемое прямым цианированием); упорные формы, извлекаемые цианированием после последовательного разрушения вмещающих минеральных ассоциаций щелочами (золото, заключенное в поверхностные пленки), соляной (связанное с гидроксидами и оксидами железа) и азотной (связанное с сульфидами) кислотами; а также тонковкрапленное золото в породообразующих минералах (кварце, полевых шпатах, слюдах).

В таблице 3.3 представлены результаты рационального анализа пробы руды.

Таблица 3.3 – Результаты рационального анализа на золото

Формы нахождения золота и характер его ассоциации с рудными и породообразующими компонентами	Распределение золота	
	г/т	%
Свободное (амальгамируемое)	0,04	5,0
В виде сростков с породообразующими и рудными компонентами (цианируемое в присутствии сорбента)	0,69	86,1
Всего в цианируемой форме	0,73	91,1
Извлекаемое цианированием после обработки щелочью (заключенное в поверхностные пленки)	0,01	0,9
Извлекаемое цианированием после обработки соляной кислотой (ассоциированное с гидроксидами и оксидами железа и пр.)	0,02	2,0
Извлекаемое цианированием после обработки азотной кислотой (ассоциированное с сульфидами)	0,02	3,0
Тонко вкрапленное в породообразующие минералы	0,02	3,0
Итого: в пробе (по балансу)	0,80	100,0

Показано, что основная масса золота находится в цианируемой форме, что отвечает 91,1 %. В свободном состоянии содержится 5,0 % золота соответственно. Доля упорных форм металла составляет 8,9 %.

С целью выявления зависимости упорности золота от степени окисленности руды и содержания урана в пробах проведено технологическое картирование 110

технологических проб руды, отобранных из разных участков месторождения. В каждой пробе определяли содержание золота и урана, а также степень окисления руды по железу. Далее проводили тесты по цианированию золота и сопоставляли полученные результаты.

Цианирование проб проводили при концентрации NaCN 1 г/дм³, соотношении Ж:Т = 2:1, загрузка CaO 2 кг/т, продолжительности 24 ч.

По результатам тестов установлена связь извлечения золота от степени окисления руды (рисунок 3.3).

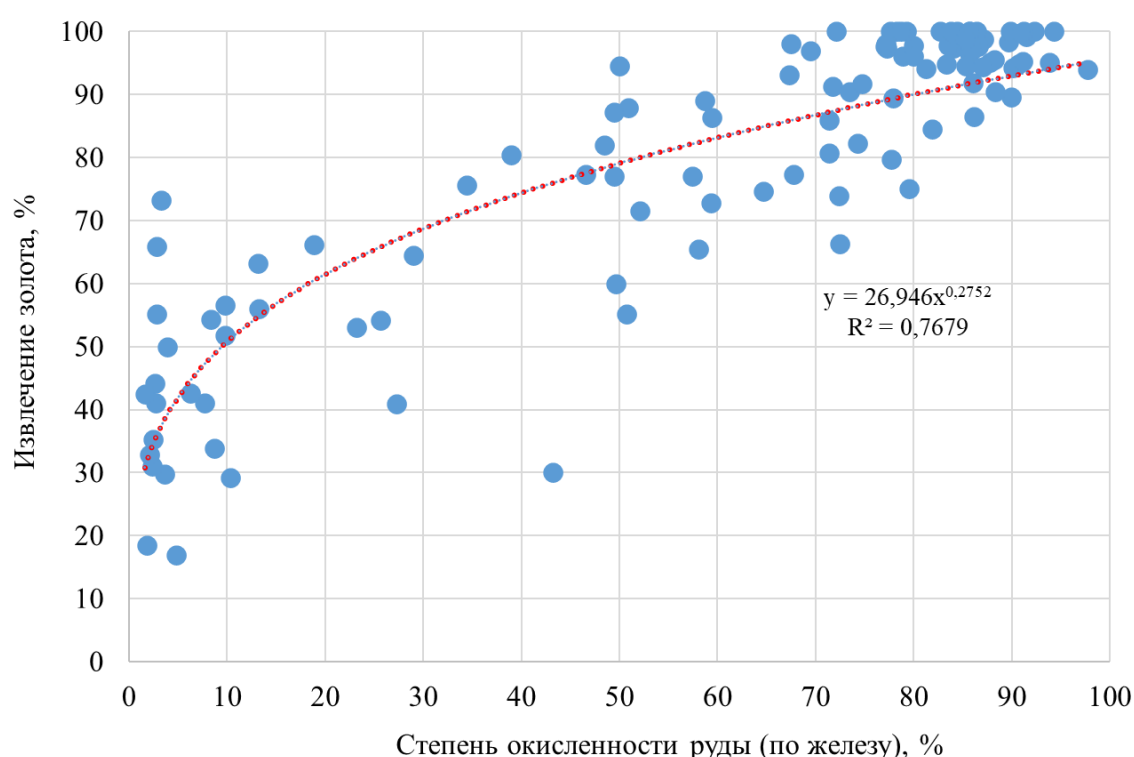


Рисунок 3.3 – Зависимость извлечения золота из проб от степени окисления руды

Установлено, что извлечение золота напрямую зависит от окисленности руды. Показано, что при степени окисления более 75–80 % извлечение золота для большинства проб составляет не менее 80–90 % (данные пробы легкоцианируемые) [8]. По мере уменьшения степени окисленности руды показатели извлечения металла снижаются. Этот факт наглядно подтверждает, что в исследуемом сырье золото генетически связано с минералами железа.

Изученная связь извлечения золота от содержания урана в пробах представлена на рисунке 3.4.

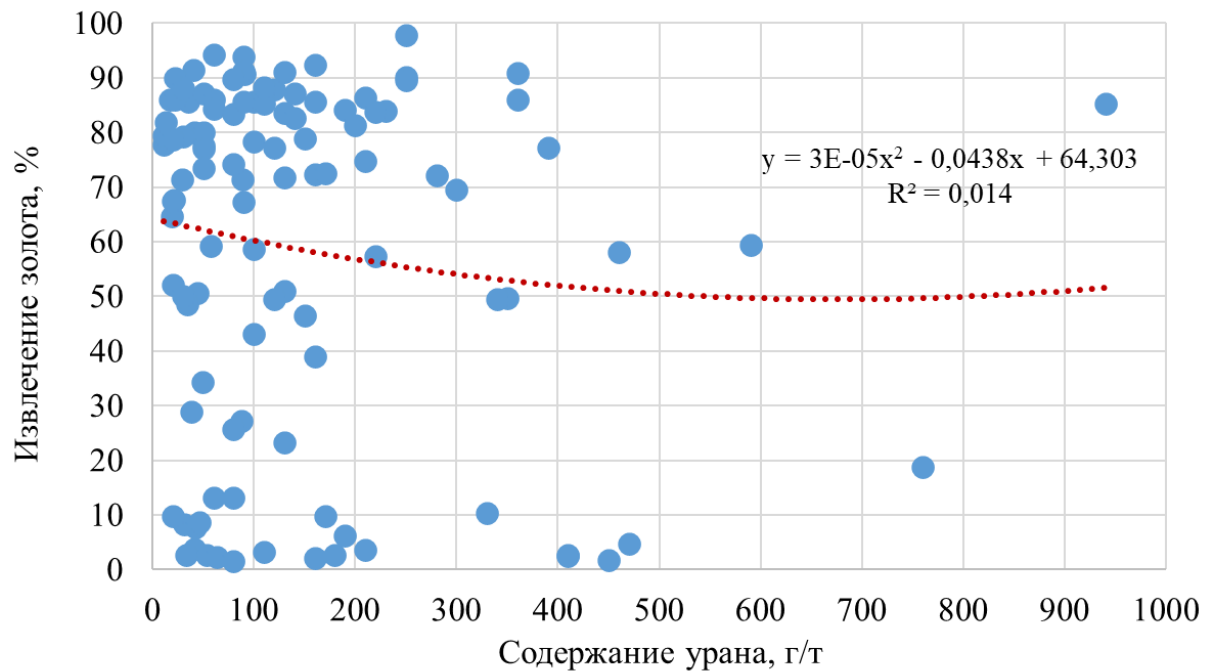


Рисунок 3.4 – Зависимость извлечения золота из руды от содержания урана

Показано, что показатель извлечения золота из руды не имеет корреляции с содержанием урана. Также содержание урана в пробах (в руде) не зависит от степени окисленности руды (рисунок 3.5).

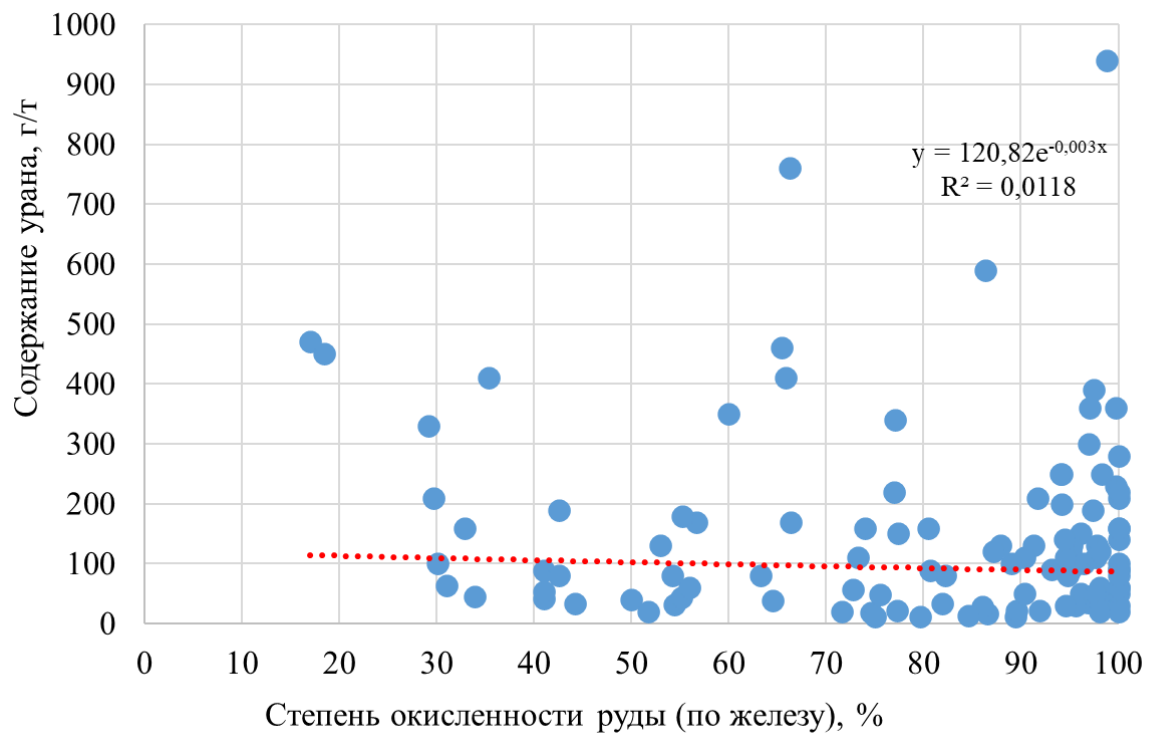


Рисунок 3.5 – Зависимость содержания урана от степени окисленности руды

По результатам проведенных исследований выявлено, что наиболее характерное содержание урана для основной массы проб составляет около 200 г/т. Это характеризует руды исследуемого месторождения как бедные.

Таким образом, показано, что на извлечение золота из исследуемой руды оказывает влияние степень ее окисленности. Содержание урана в руде никак не связано с величиной извлечения золота и со степенью ее окисления.

3.2 Методика лабораторных исследований по агитационному выщелачиванию золота и урана

Исследования по совместному выщелачиванию золота и урана из окисленной золотоурановой руды сернокислыми тиоцианатными растворами проводились в кислотостойкой термостатированной установке, состоящей из 4-х титановых реакторов «на водяной бане» с титановыми механическими мешалками. Внешний вид установки представлен на рисунке 3.6.

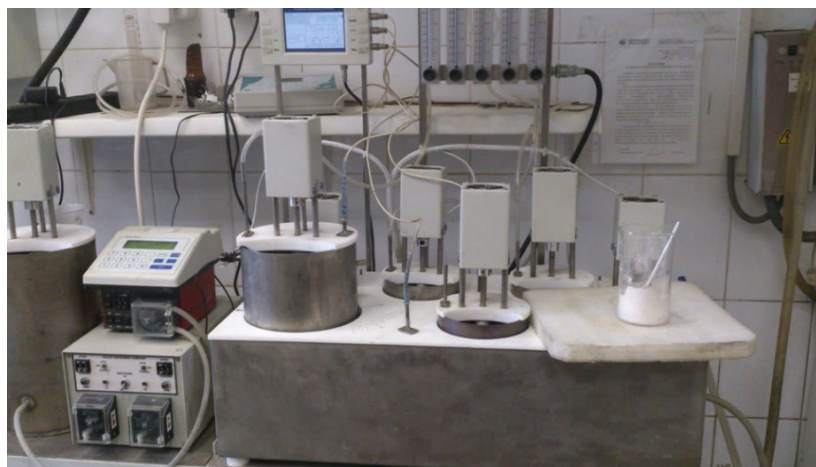


Рисунок 3.6 – Внешний вид кислотостойкой термостатированной установки выщелачивания

Измельченную до крупности 95 % минус 0,071 мм навеску руды помещали в реактор, добавляли воду до достижения соотношения Ж:Т = 3:1 и при перемешивании нагревали до заданной температуры. После нагрева в пульпу добавляли соответствующее условиям опыта количество серной кислоты и тиоцианата. Момент подачи реагентов считался началом опыта.

В процессе исследований определяли влияние на извлечение золота и урана

следующих параметров: концентрация H_2SO_4 , концентрация SCN^- , концентрация Fe^{3+} , температура и продолжительность процесса. Также проведены опыты по выявлению оптимального окислителя.

Для удобства восприятия условия для каждого опыта детально описаны в соответствующих подразделах раздела 3.3.

В качестве реагентов использовали: тиоцианат калия (KSCN , ХЧ), сульфат железа (III) ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, ХЧ), серную кислоту (H_2SO_4 , 98 % масс.). При подборе окислителей использовали: марганца диоксид (II) (MnO_2 , ХЧ), нитрит натрия (NaNO_2 , ХЧ), перекись водорода (H_2O_2 , 30 % масс.).

Во всех опытах серную кислоту и тиоцианат калия (в пересчете на тиоцианат-ион) вводили в систему однократно перед началом каждого эксперимента. На протяжении выщелачивания дополнительную корректировку концентраций и подкрепление растворов не проводили.

Добавку сульфата железа (III) в процесс осуществляли только в опытах по определению оптимальной концентрации железа. В остальных опытах сульфат железа не добавляли, т.к. его концентрация в растворе обеспечивалась за счет взаимодействия рудной массы с серной кислотой ($1 \pm 0,2 \text{ г/дм}^3$).

Во всех опытах окислительно-восстановительный потенциал пульпы поддерживали на уровне 0,49–0,50 В путем добавления диоксида марганца. Выбор данного окислителя обусловлен его способностью переводить ионы Fe(II) в ионы Fe(III) без разрушения тиоцианат-ионов. Кроме того, MnO_2 в виде марганцевой руды (пиролюзита) является стандартным окислителем, применяемым в гидрометаллургии урана, для окисления железа [70, 71].

Контроль pH и ОВП осуществляли с помощью мультитеста «ИПЛ 111-1» с использованием комбинированного стеклянного (для pH) и золотого HI 4430 (для ОВП) электродов.

Расчет извлечения золота и урана выполняли по балансу металлов в продуктах выщелачивания, а также по содержанию металлов, определенному при анализе исходной руды согласно уравнениям (3.1) и (3.2):

$$\varepsilon = \frac{C \cdot R}{(C \cdot R) + \beta} \cdot 100\%, \quad (3.1)$$

$$\varepsilon = \frac{\alpha - \beta}{\alpha} \cdot 100\%, \quad (3.2)$$

где β – содержание металлов в кеке, г/т;

α – содержание металлов по пробирному или химическому анализам, г/т;

ε – извлечение металлов в раствор, %;

C – концентрация металлов в растворе, мг/дм³;

R = массовое соотношение Ж:Т.

Количественное определение концентрации свободной серной кислоты в рабочих растворах осуществлялось методом объемного титрования. В качестве рабочего раствора (титранта) использовали стандартизированный 0,1 М раствор гидроксида натрия. В качестве индикатора использовали 0,1 % раствор метилового-оранжевого. Моментом завершения титрования считалось отчетливое изменение цвета пробы от малиново-красного до соломенно-желтого.

Концентрации ионов Fe(III) и Fe(II) определяли методом комплексонометрического титрования с применением динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (Трилон Б). В качестве индикатора использовали сульфосалициловую кислоту, а для окисления ионов Fe(II) — пероксид водорода. Титрование проводили до перехода окраски раствора из темно-бордовой в бесцветную (при определении концентрации ионов Fe(III)) и из темно-бордовой в соломенно-желтую (при определении концентрации ионов Fe(II)).

Концентрацию тиоцианат-иона в растворе определяли титриметрическим методом [114]. К 100 мл анализируемой пробы добавляли 10 мл раствора хлорида цинка и разбавляли дистиллированной водой до 200 мл. Полученный раствор настаивали и фильтровали. К фильтрату объемом 100 мл добавляли 2 мл соляной кислоты и 2 мл раствора хлорида железа (III).

В другой сосуд подавали 100 мл дистиллированной воды, 5 мл раствора хлорида цинка, 2 мл соляной кислоты и 2 мл хлорида железа. Полученный раствор

титровали 0,01 М раствором роданида калия до тех пор, пока окраска раствора не сравняется с окраской анализируемого раствора.

Результат определения остаточной концентрации тиоцианата в растворе (x), мг/дм³, рассчитывали по формуле (3.4):

$$x = \frac{V_1 \cdot K \cdot 1000 \cdot 0,581 \cdot 2}{V}, \quad (3.4)$$

где V_1 – объем раствора роданида калия, израсходованного на титрование, мл;

K – поправочный коэффициент к титру рабочего раствора 0,01 н;

0,581 – содержание SCN⁻ в 1 мл 0,01М раствора роданида, мг;

V – объем пробы, взятой для определения, мл.

Продукты выщелачивания (кеки и растворы) анализировали на содержание элементов пробирным, химическим, атомно-абсорбционным и ICP MS методами анализа.

3.3 Определение оптимальных параметров сернокислотно-тиоцианатного выщелачивания

3.3.1 Определение оптимальной концентрации серной кислоты

Концентрацию серной кислоты в опытах изменяли от 5 до 30 г/дм³ при постоянных прочих условиях: концентрация SCN⁻ = 0,5 г/дм³, концентрация Fe³⁺ = 1 г/дм³, температура 65 °С, продолжительность выщелачивания 10 ч. В таблице 3.4. представлены результаты проведенных экспериментов.

Таблица 3.4 – Результаты по выщелачиванию золота и урана при различной концентрации серной кислоты

Концентрация H ₂ SO ₄ , г/дм ³	Концентрация в растворе, мг/дм ³		Содержание в кеке, г/т		Содержание по балансу, г/т		Расход SCN ⁻ , кг/т
	Au	U	Au	U	Au	U	
5	0,23	0,06	0,07	55,1	0,76	55,3	0,90
10	0,22	13,5	0,12	23,3	0,78	63,8	1,11
15	0,25	13,6	0,11	16,2	0,86	57,0	1,73
20	0,18	13,7	0,17	16,2	0,71	57,3	1,73
30	0,12	13,9	0,53	13,1	0,89	54,8	1,73

Из полученных данных видно, что увеличение концентрации серной кислоты с 5 до 15 г/дм³ увеличивает расход тиоцианата с 0,90 до 1,73 кг/т (примерно в 2 раза), что может быть связано с окислением свободного (не связанного в комплексы) тиоцианата в кислой среде при ОВП > 0,2–0,25 В, как представлено на диаграммах Пурбе [63, 96]. Дальнейшее повышение кислотности с 15 до 30 г/дм³ не оказывает влияние на расход тиоцианата, т.к. оставшийся тиоцианат связан в комплексы с железом, которые остаются устойчивыми при более высоком ОВП даже в сильноокислых средах [115].

Отмечено, что с повышением кислотности содержание золота в хвостах растет, что может быть связано с окислительным разрушением комплексов $[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$ при $\text{pH} < 1$ и ОВП > 0,5–0,6 с выпадением металлического золота в осадок [63, 96]. Однако концентрация кислоты в диапазоне 5–15 г/дм³ практически не влияет на концентрацию золота в растворе и его содержание в кеках.

Повышение кислотности с 10 до 30 г/дм³ практически не влияет на концентрацию урана в растворе и немного снижает его остаточное содержание в кеках. При концентрации кислоты 5 г/дм³ уран не выщелачивается, т.к. практически вся вводимая в процесс кислота израсходовалась на взаимодействие с порообразующими компонентами руды.

Динамика выщелачивания, а также зависимость извлечения золота в раствор при различных концентрациях серной кислоты представлены на рисунке 3.7.

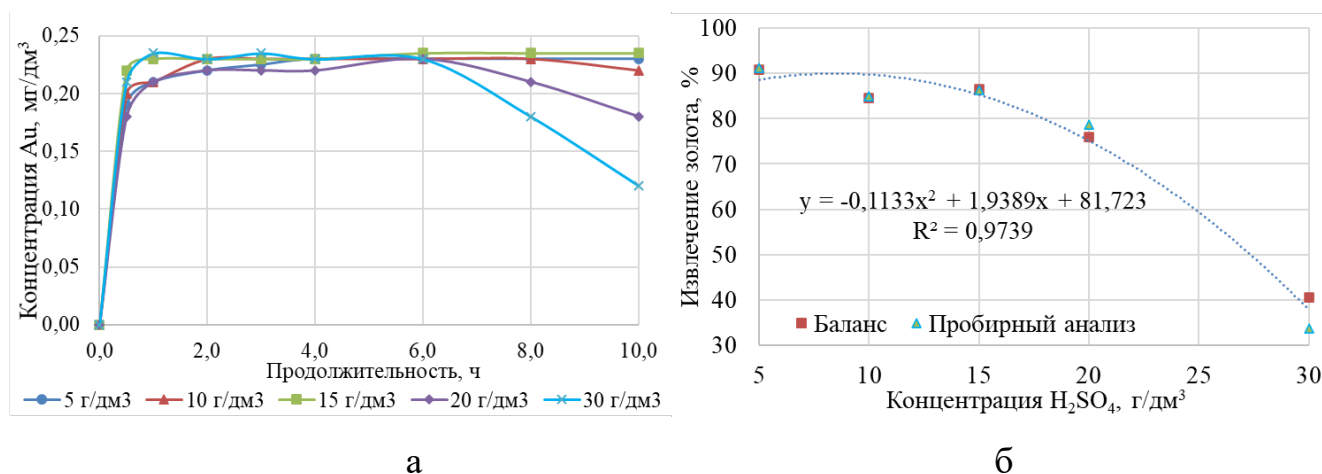


Рисунок 3.7 – Динамика выщелачивания золота (а) и зависимость извлечения золота (б) от концентрации серной кислоты

Результаты анализа приведенных на рисунке 3.7 данных показывают, что изменение концентрации серной кислоты в диапазоне от 10 до 30 г/дм³ не влияет на динамику растворения золота в первые 6 ч опыта (рисунок 3.8, а). Однако при выщелачивании более 6 ч в растворах с концентрацией кислоты 20 и 30 г/дм³ снижается концентрация золота. Это может быть связано с ускорением процесса окисления свободного тиоцианата в сильноокислой среде при повышенной температуре [60, 115]. Разрушение тиоцианата при длительной продолжительности выщелачивания визуально подтверждается обесцвечиванием растворов со временем (рисунок 3.8). В данном случае происходит разрушение железотиоцианатных комплексов (раствор теряет красновато-бурую окраску).

Однако при концентрации кислоты 5–15 г/дм³ тиоцианатные комплексы золота оставались стабильны на протяжении всего опыта (в течение 10 ч), что говорит об их устойчивости при повышенной температуре. При этом извлечение золота в раствор достигало 90,8 % (при 5 г/дм³) и 84,6–87,2 % (при 10–15 г/дм³).

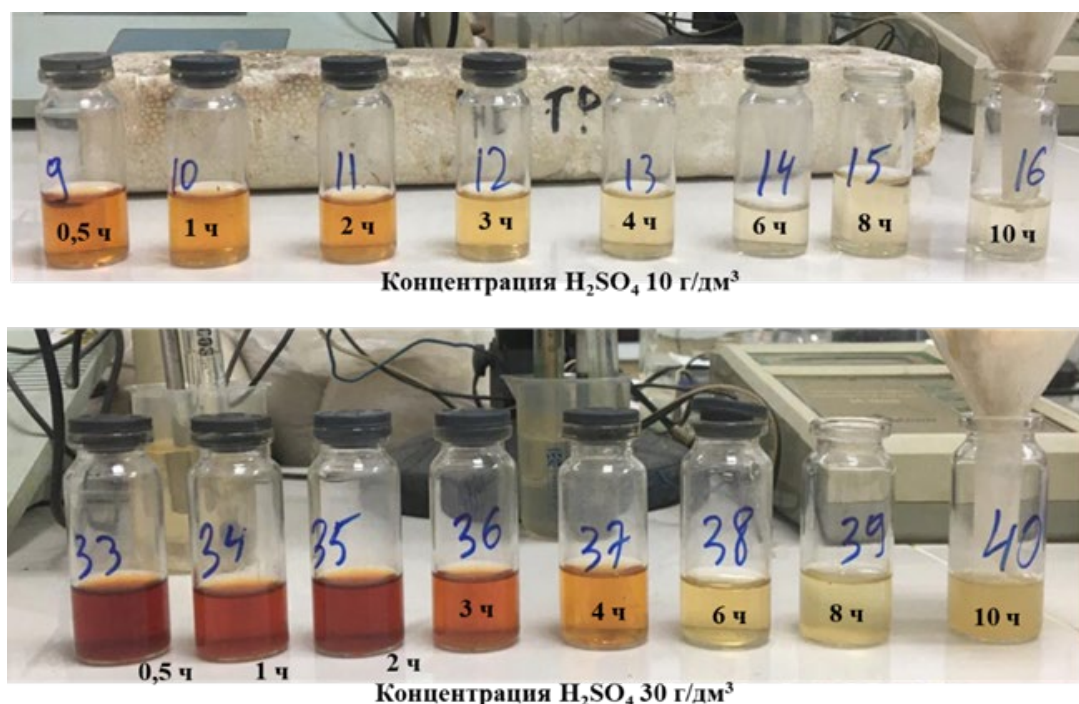


Рисунок 3.8 – Изменение окраски растворов при различной продолжительности выщелачивания

Динамика процесса выщелачивания, а также зависимость извлечения урана в раствор при различных концентрациях серной кислоты представлены на рисунке 3.9.

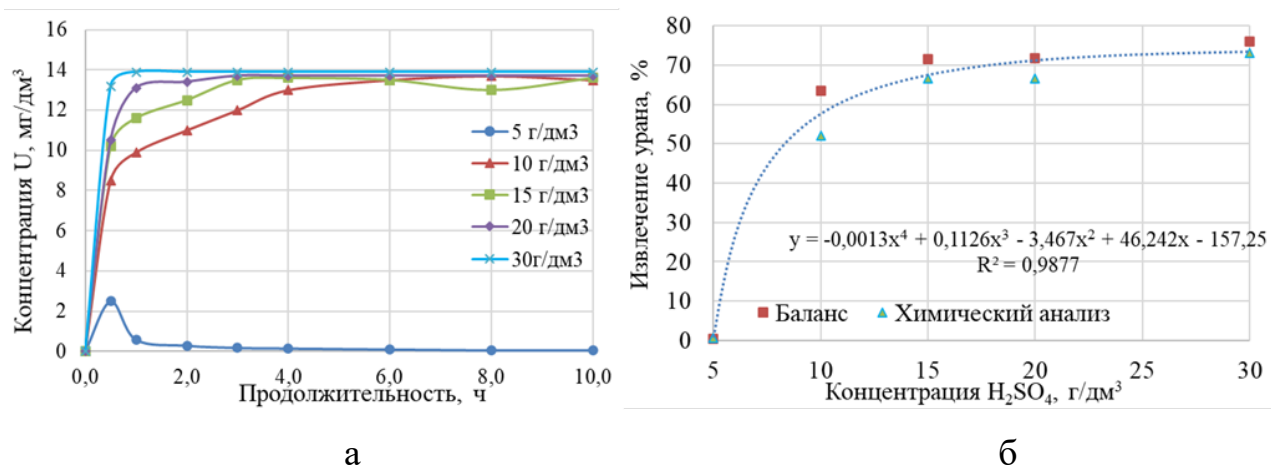


Рисунок 3.9 – Динамика выщелачивания урана (а) и зависимость извлечения урана (б) от концентрации серной кислоты

Показано, что повышение концентрации серной кислоты с 10 до 30 г/дм³ увеличивает скорость выщелачивания урана (рисунок 3.9, а). При этом итоговые концентрации урана во всех опытах практически равны.

Повышение кислотности увеличивает извлечение урана с 63,5 % (при 10 г/дм³) до 76,1 % (при 30 г/дм³) (рисунок 3.9, б). При концентрации кислоты 5 г/дм³ уран слабо растворяется в первый час выщелачивания, но затем переосаждается и не извлекается в раствор, поскольку свободная кислота расходуется на побочные реакции, конечный рН раствора в данном случае составлял 4,2. При проведении экспериментов по выщелачиванию расход серной кислоты увеличивался по мере возрастания концентрации реагента.

Таким образом, оптимальная начальная концентрация серной кислоты при выщелачивании золота и урана составляет 10–15 г/дм³. При этом расход кислоты составляет 27,1–33,2 кг/т, соответственно, при которой обеспечивается оптимальное извлечение двух металлов – золота и урана. Повышение кислотности до 20–30 г/дм³ технологически нецелесообразно, т.к. значительно не влияет на извлечение урана, но снижает извлечение золота и приводит к повышенному расходу тиоцианата.

3.3.2. Определение оптимальной концентрации тиоцианата

Концентрацию тиоцианат-ионов в опытах изменяли от 0,1 до 2,0 г/дм³, при постоянных прочих условиях: концентрация H₂SO₄ = 15 г/дм³, концентрация Fe³⁺ = 1 г/дм³, температура 65 °С, продолжительность выщелачивания 10 ч. Результаты экспериментов представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Результаты по выщелачиванию золота и урана при различных концентрациях тиоцианат-ионов

Концентрация SCN ⁻ , г/дм ³	Концентрация в растворе, мг/дм ³		Содержание в кеке, г/т		Содержание по балансу, г/т		Расход SCN ⁻ , кг/т
	Au	U	Au	U	Au	U	
0,1	0,02	12,9	0,77	19,1	0,82	57,8	0,24
0,5	0,24	13,6	0,11	16,2	0,82	57,0	1,42
1,0	0,24	11,9	0,11	23,2	0,82	58,9	1,65
1,5	0,22	10,0	0,09	21,6	0,75	51,6	1,71
2,0	0,23	6,9	0,18	24,6	0,87	45,3	1,11

Из данных, приведенных в таблице 3.5, видно, что в интервале концентраций тиоцианата от 0,5 до 1,5 г/дм³ достигается минимальное остаточное содержание золота в кеке (0,09–0,11 г/т). Расход тиоцианата при этом составляет 1,42–1,71 кг/т. При концентрации тиоцианата 0,1 г/дм³ содержание золота в хвостах увеличивается до 0,77 г/т, что связано с недостатком реагента.

Для урана наилучшие результаты получены при концентрации тиоцианат-иона 0,5 г/дм³: его содержание в кеке составляет 16,2 г/т. При увеличении концентрации тиоцианата содержание урана в кеках увеличивается.

Динамика выщелачивания и зависимость извлечения золота в раствор при различных концентрациях тиоцианата представлены на рисунке 3.8.

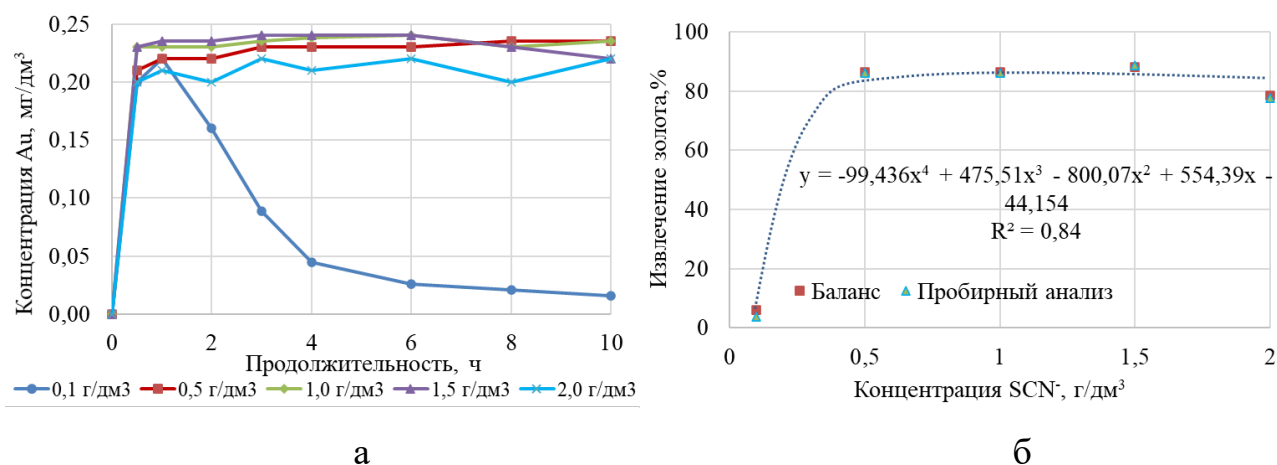


Рисунок 3.10 – Динамика выщелачивания золота (а) и зависимость извлечения золота (б) от концентрации тиоцианат-ионов

Согласно данным рисунка 3.10, при концентрации тиоцианата 0,1 г/дм³ растворение золота в первый час происходит практически наравне с другими исследованными концентрациями. Однако в дальнейшем происходит осаждение растворенного золота (рисунок 3.10, а) из-за окисления тиоцианата и комплекса $[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$, который является доминирующим при малых концентрациях тиоцианата. При повышении концентрации тиоцианата до 0,5–1,0 г/дм³ концентрация золота в растворе остается стабильной на протяжении всего опыта. Извлечение золота при концентрациях тиоцианата 0,5–1,5 г/дм³ составляет 85,4–86,6 % (рисунок 3.8, б).

При концентрации тиоцианата 2,0 г/дм³ наблюдаются скачки концентрации золота в растворе, и снижение его извлечения по окончании опыта. Вероятно, это связано с процессом «автовосстановления» [63, 65, 96] при снижении ОВП системы вследствие восстановительного действия избытка тиоцианат-ионов на ионы Fe(III). Повышение концентрации ионов Fe(II) приводит к разрушению растворимых тиоцианатных комплексов золота: восстановлению металла и его частичному осаждению обратно в твердую фазу. Вероятность осаждения золота в форме AuSCN при избытке Fe^{2+} была подтверждена термодинамическими расчетами (см. раздел 2.2). При добавлении (MnO_2) железо в растворе окисляется, потенциал возрастает, и осажденное золото снова перерастворяется (рисунок 3.10, а).

Динамика выщелачивания, а также зависимость извлечения урана в раствор при различных концентрациях тиоцианат-ионов представлена на рисунке 3.11.

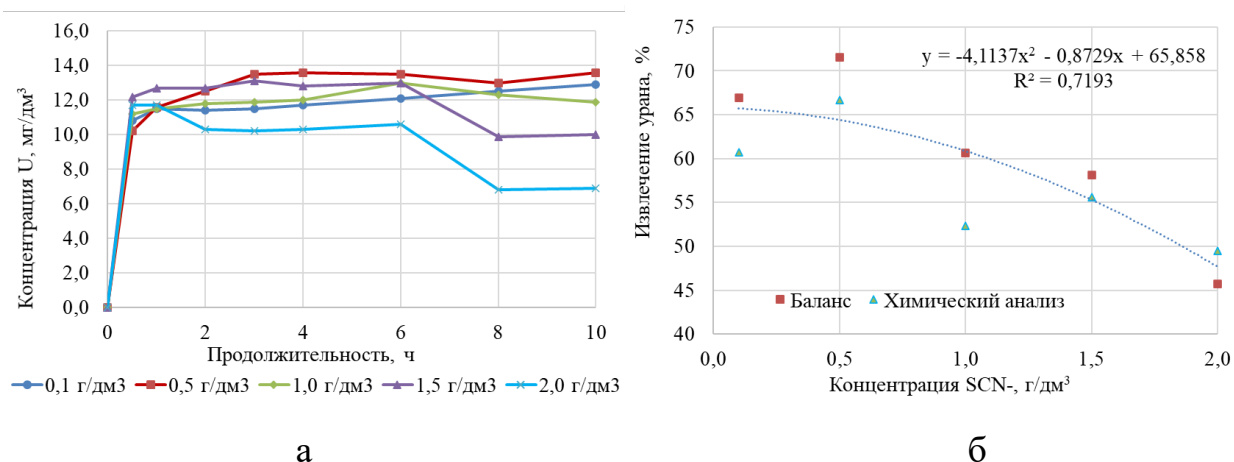


Рисунок 3.11 – Динамика выщелачивания урана (а) и зависимость извлечения урана (б) от концентрации тиоцианата-ионов

При увеличении концентрации тиоцианата с 0,1 до 2,0 г/дм³ концентрация урана (см. рисунок 3.11 а) и извлечение урана в растворе (см. рисунок 3.11 б) постепенно снижается в течение всего опыта. Это объясняется восстановительным действием избытка тиоцианата на ионы Fe(III). При концентрациях тиоцианата 1,5–2,0 г/дм³ расход диоксида марганца на поддержание потенциала на уровне более 0,46 В увеличился с 16–17 до 36–37 кг/т (более чем в 2 раза). Это вызвало повышение расхода серной кислоты 33 до 45 кг/т (36,3 %), что привело к ее дефициту в растворе, а также переосаждению урана.

При концентрациях тиоцианата 0,1–1,0 г/дм³ концентрация урана в растворе была стабильна (на уровне 12–14 г/дм³), при этом основная масса урана переходила в раствор в течение первых 2–3 ч выщелачивания.

Максимальное извлечение урана (74,5 %) достигнуто при концентрации тиоцианата 0,5 г/дм³. При этом расход кислоты и MnO₂ составляли 33 и 16 кг/т соответственно.

Таким образом, после проведенных экспериментов было выявлено, что оптимальной концентрацией тиоцианата для совместного выщелачивания золота и урана является 0,5 г/дм³: при данной концентрации извлечение золота составляет 85,4 %, а извлечение урана – 71,5 %.

3.3.3. Определение оптимальной концентрации железа (III)

Концентрацию ионов Fe(III) в опытах изменяли от 1 до 10 г/дм³, при постоянных прочих условиях: концентрация SCN⁻ = 0,5 г/дм³, концентрация H₂SO₄ = 15 г/дм³, температура 65 °С, продолжительность выщелачивания 5 ч (т.к. большая продолжительность нецелесообразна). Результаты экспериментов представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Результаты по выщелачиванию золота и урана при различных концентрациях ионов железа (III)

Концентрация ионов Fe(III), г/дм ³	Концентрация в растворе, мг/дм ³		Содержание в кеке, г/т		Содержание по балансу, г/т		Расход SCN ⁻ , кг/т
	Au	U	Au	U	Au	U	
1	0,22	9,1	0,11	20,2	0,77	47,5	1,43
2	0,21	13,7	0,09	20,5	0,72	61,6	1,35
3	0,22	13,6	0,09	18,7	0,75	59,5	1,32
5	0,21	13,5	0,09	16,9	0,72	57,4	1,26
10	0,21	13,2	0,09	16,6	0,72	56,2	0,32

Показано, что изменение исходной концентрации ионов Fe(III) в диапазоне от 1 до 10 г/дм³ практически не влияет на остаточное содержание золота в кеке. Для урана увеличение концентрации железа приводит к снижению его содержания в хвостах с 20,2 до 16,6 г/т (в 1,2 раза). При этом увеличение концентрации ионов Fe(III) приводит к значительному сокращению расхода тиоцианата – с 1,43 до 0,32 кг/т (в 4,5 раза). Это связано с тем, что избыток ионов Fe(III) связывает тиоцианат-ионы в железо-тиоцианатные комплексы, которые более устойчивы к окислению [63, 96].

Динамика выщелачивания, а также зависимость извлечения золота в раствор при различных концентрациях ионов Fe(III) в растворе представлены на рисунке 3.12.

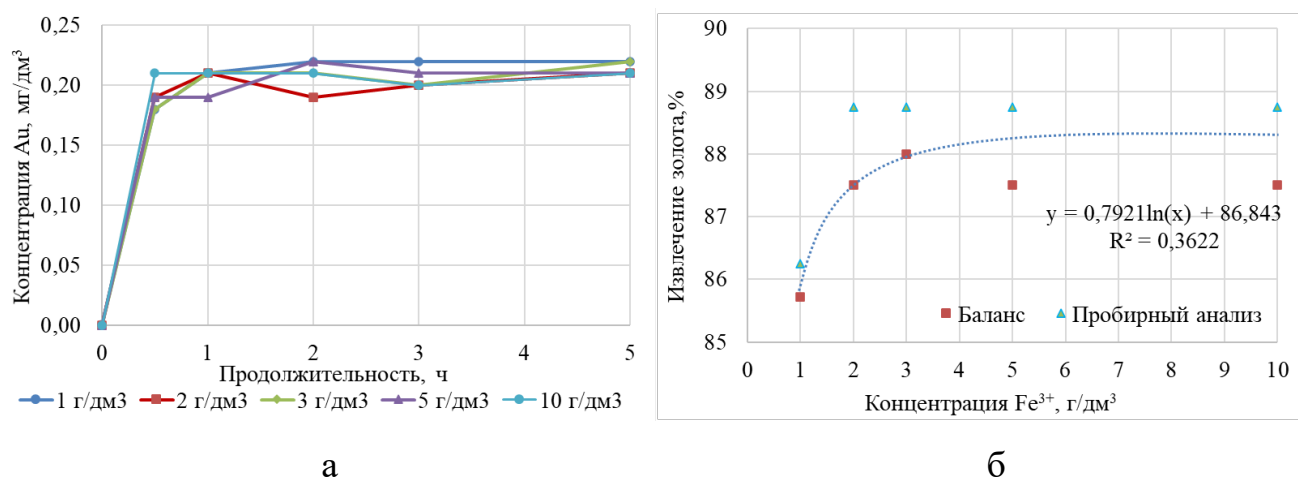


Рисунок 3.12 – Динамика выщелачивания золота (а) и зависимость извлечения золота (б) от концентрации ионов железа (III) в растворе

Согласно данным (рисунка 3.12, а), концентрация ионов Fe(III) в растворе в исследуемом диапазоне не оказывает существенного влияния на динамику растворения золота, все кривые практически совпадают друг с другом. Максимальный прирост концентрации золота в растворе наблюдается в первые 0,5 ч (рисунок 3.12, а).

Установлено, что извлечение золота из исследуемой руды находится в интервале 85,7–88,8 % (рисунок 3.12, б), при этом удельный расход тиоцианата составляет 1,26–1,43 кг/т. Оптимальной для выщелачивания золота является начальная концентрация ионов Fe(III) на уровне 1–3 г/дм³. Дальнейшее увеличение концентрации ионов Fe(III) нецелесообразно, так как оно не приводит к повышению извлечения драгоценного металла.

Также было изучено влияние концентрации ионов Fe(III) на выщелачивание урана; результаты извлечения металла в раствор представлены на рисунке 3.13.

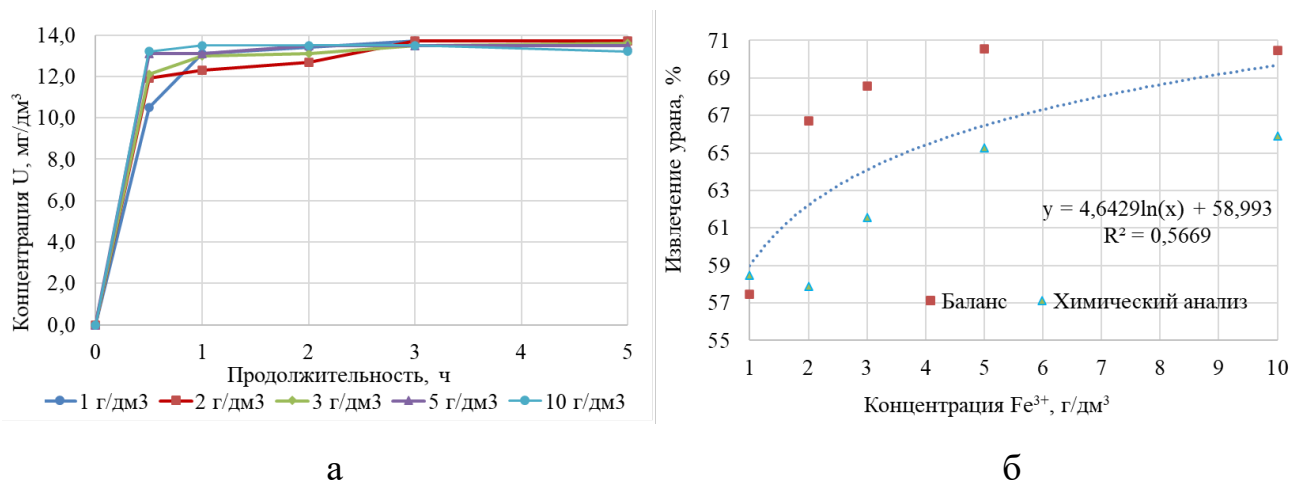


Рисунок 3.13 – Динамика выщелачивания урана (а) и зависимость извлечения урана (б) от концентрации ионов железа (III)

Так, повышение концентрации ионов Fe(III) в растворе не влияет на выщелачивание урана, и при всех исследуемых режимах процесс выщелачивания завершается через 3 ч (рисунок 3.13, а).

Извлечение урана в опытах составляет 57,4–70,7 % (рисунок 3.13, б). Максимальные показатели извлечения урана (70,5–70,7 %) достигаются при концентрации ионов Fe(III) в растворе от 5 г/дм³ и более.

Таким образом, оптимальной для совместного выщелачивания обоих металлов является наличие ионов Fe(III) с концентрацией в диапазоне 2–3 г/дм³. При данных значениях обеспечивается высокое извлечение золота, а извлечение урана достигает 67,0–68,6 %. Также снижается расход тиоцианата. Увеличение концентрации ионов железа (III) в системе является необязательной, так как при взаимодействии компонентов руды с серноокислым раствором концентрация ионов железа (III) может достигать 1–3 г/дм³ и более (в замкнутом водообороте).

3.3.4. Выбор оптимального окислителя

Исследование влияния различных окислителей (MnO_2 , H_2O_2 , NaNO_2) на процесс выщелачивания золота и урана проводили при следующих постоянных условиях: концентрация $\text{SCN}^- = 0,5$ г/дм³, концентрация $\text{H}_2\text{SO}_4 = 15$ г/дм³, температура 65 °С, продолжительность 5 ч. Результаты экспериментов

представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Результаты по выщелачиванию золота и урана при добавке различных окислителей

Окислитель	Концентрация в растворе, мг/дм ³		Содержание в кеке, г/т		Содержание по балансу, г/т		Расход SCN ⁻ , кг/т
	Au	U	Au	U	Au	U	
Без окислителя	0,08	10,3	0,17	14,2	0,40	45,1	0,12
H ₂ O ₂	0,10	11,3	0,16	14,7	0,45	48,6	0,81
MnO ₂	0,21	11,7	0,10	16,5	0,73	51,6	0,66
NaNO ₂	0,13	11,6	0,15	15,8	0,54	50,6	1,43

Как видно из данных таблицы 3.7, наилучшие показатели достигаются при использовании в качестве окислителя MnO₂, при котором обеспечивается минимальное остаточное содержание золота в кеке на (уровне 0,10 г/т). Применение других окислителей (H₂O₂, NaNO₂) и в опыте без введения какого-либо окислителя содержание золота в хвостах увеличивается до 0,15–0,17 г/т.

На показатели выщелачивания урана исследуемые окислители существенного влияния не оказывают. Так, наиболее оптимальный расход тиоцианата (0,66 кг/т) получен при использовании MnO₂. Близкие значения получены при использовании перекиси – 0,81 кг/т.

Динамика выщелачивания, а также зависимость извлечения золота сернокислыми тиоцианатными растворами при использовании в процессе различных окислителей представлена на рисунке 3.14.

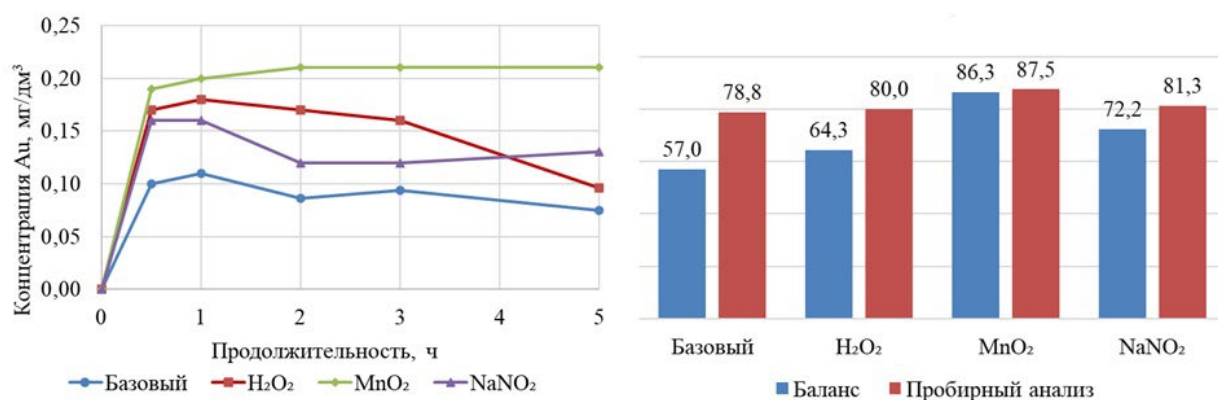


Рисунок 3.14 – Динамика выщелачивания золота (а) и зависимость извлечения золота (б) при различных окислителях

Показано, что наиболее подходящим реагентом для выщелачивания золота является MnO_2 , при использовании которого концентрация золота в растворе повышается в первые 2 ч и далее остается стабильной. При использовании H_2O_2 и NaNO_2 , а также в опыте без окислителя концентрация золота снижается с течением времени, что связано с окислительным разрушением тиоцианата и золототиоцианатного комплекса [116].

Как показали эксперименты, извлечение золота является максимальным при использовании MnO_2 в качестве окислителя и составляет 86,3 % (рисунок 3.14, б), минимальное – в опыте без окислителя (57,0 %). Применение пероксида водорода и нитрита натрия обеспечивает извлечение на уровне 64,3 % и 72,2 %, соответственно, что объясняется сильным разрушающим воздействием данных окислителей на тиоцианат-ионы.

Динамика выщелачивания, а также зависимость извлечения урана сернокислыми тиоцианатными растворами при использовании различных окислителей представлена на рисунке 3.15.

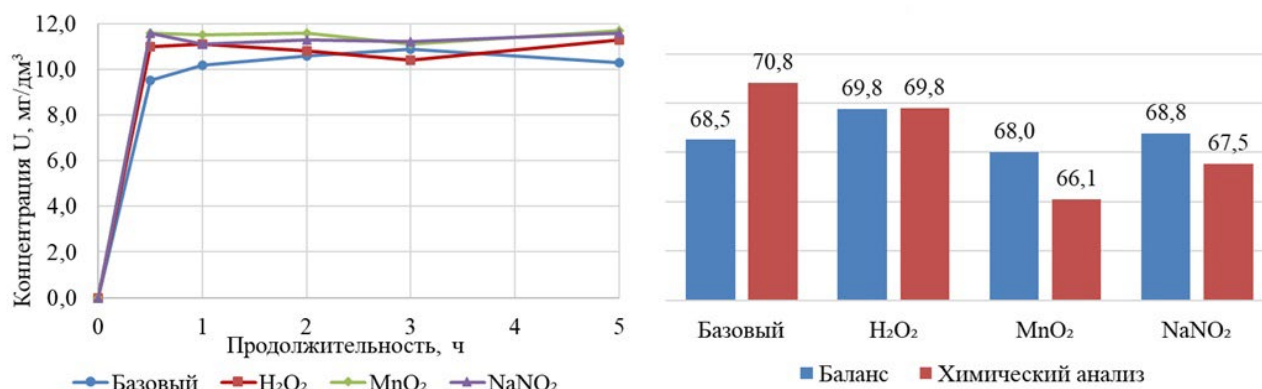


Рисунок 3.15 – Динамика выщелачивания урана (а) и зависимость извлечения урана (б) при различных окислителях

Как видно из приведенных на рисунке 3.15 данных, применяемые окислители существенно не влияют на динамику выщелачивания урана (рисунок 3.15, а). Во всех тестах процесс растворения завершается в течение первых 1–2 ч.

Значение извлечения урана при использовании различных окислителей и в опыте без окислителя практически идентичны и находятся в узком диапазоне 68,0–69,8 % (рисунок 3.15, б).

Таким образом, наиболее оптимальным окислителем для совместного извлечения золота и урана при переработке окисленных золотоурановых руд агитационным сернокислотным-тиоцианатным выщелачиванием является MnO_2 . Его применение позволяет достичь максимального извлечения золота – 86–87 % при минимальном расходе тиоцианата (0,66 кг). Извлечение урана при этом составляет 68–69 %.

Расход диоксид марганца, согласно проведенным экспериментам, составляет 10–15 кг/т.

3.3.5. Определение влияния продолжительности и температуры процесса на выщелачивание золота и урана

Влияние температуры исследовано в диапазоне 25–85 °С с шагом 20 °С при постоянных прочих условиях: концентрация $H_2SO_4 = 10$ г/дм³, концентрация $SCN^- = 0,5$ г/дм³, концентрация $Fe^{3+} = 1–2$ г/дм³ (за счет выщелачивания из руды). Общая продолжительность выщелачивания (τ) золота и урана варьировалась в зависимости от температурного режима: при 25 °С – 48 ч, при 45 °С – 24 ч, при 65 и 85 °С – 4 ч. Результаты экспериментов представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Результаты по выщелачиванию золота и урана при различных температурах и продолжительности

Температура, °С	τ , ч	Концентрация в растворе, мг/дм ³		Содержание в кеке, г/т		Содержание по балансу, г/т		Расход SCN^- , кг/т
		Au	U	Au	U	Au	U	
25	48	0,13	10,6	0,29	18,7	0,68	50,5	2,85
45	24	0,20	12,4	0,12	19,4	0,72	56,6	1,62
65	4	0,21	13,6	0,12	16,9	0,75	57,7	1,20
85	4	0,16	13,9	0,13	17,2	0,61	58,9	1,20

Показано, что наибольшее влияние на расход тиоцианата при выщелачивании оказывает продолжительность процесса, а не температура. При температурах 65–85 °С расход тиоцианата стабилен и составляет 1,2 кг/т, тогда как при 25 °С за счет увеличения продолжительности опыта до 48 ч он возрастает до 2,85 кг/т (в 2,4 раза).

Динамика выщелачивания, а также зависимость извлечения золота в раствор при различных значениях продолжительности и температуры представлены на рисунке 3.16.

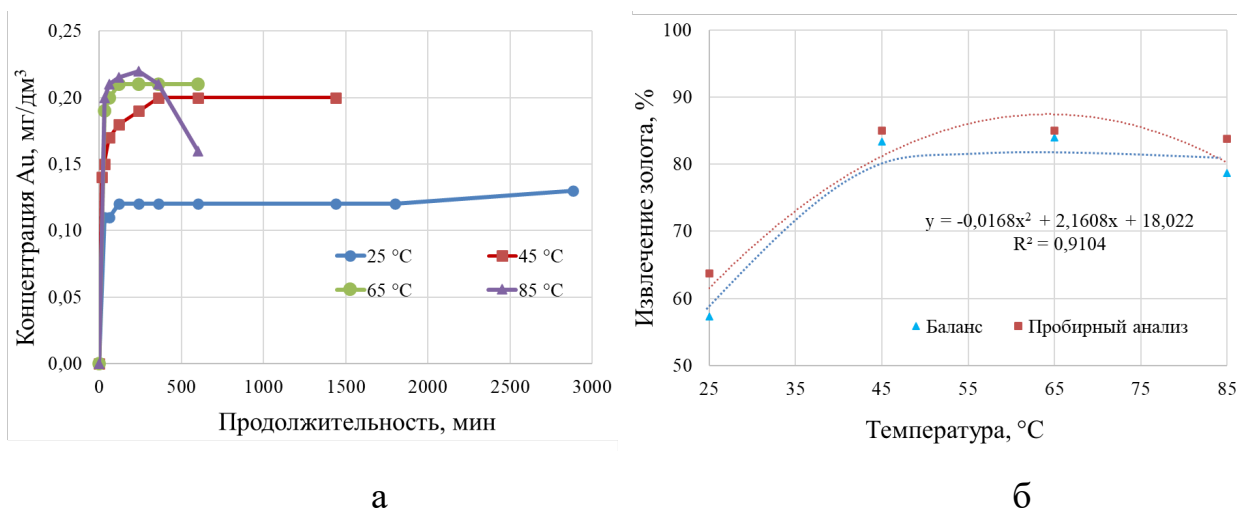


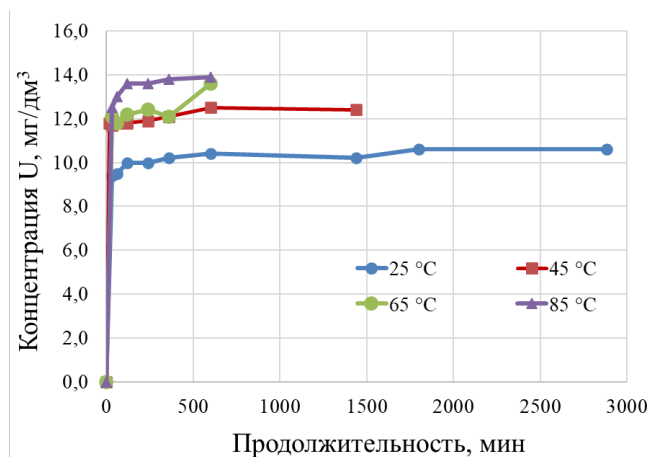
Рисунок 3.16 – Динамика выщелачивания золота (а) и зависимость извлечения золота (б) при различных значениях продолжительности и температуры

Показано, что при комнатной температуре (25 °С) выщелачивание золота проходит хуже, чем при нагревании (рисунок 3.16, а). Так, продолжительность процесса при температуре 45 °С составляет 6 ч, а при температурах 65–85 °С переход золота в раствор завершается в первые 5–15 мин. Однако при 85 °С после 4 ч зафиксировано снижение концентрации золота в растворе, вызванное окислением тиоцианата. При комнатной температуре (25 °С) растворение золота протекает неэффективно, что связано с низкой скоростью химических взаимодействий в данных условиях.

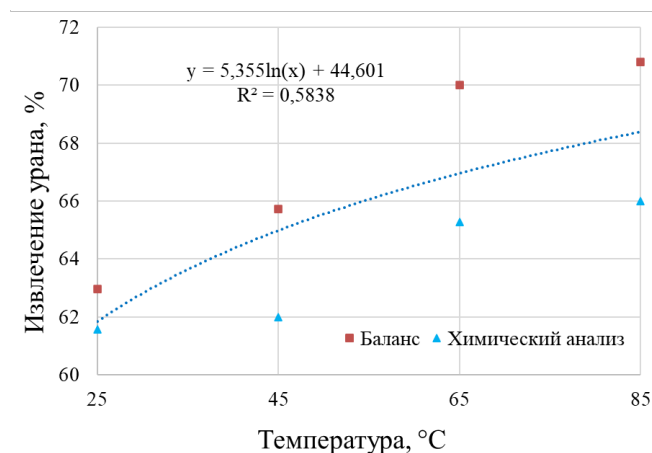
На рисунке 3.16, б представлены 2 кривые извлечения золота, где первая построена по данным технологического баланса, а вторая – на основе исходного содержания золота в руде (по данным пробирного анализа).

Как видно из рисунка 3.16, б, извлечение золота при 25 °С составляет 57,3 %. Наибольшие показатели извлечения драгоценного металла зафиксированы при температурах 45–65 °С, достигая максимума 84,0 % при 65 °С. Повышение температуры до 85 °С снижает извлечение до 78,7 %. Это обусловлено неустойчивостью тиоцианат-иона в кислой среде при высоких температурах, что приводит к его разложению и, как следствие, к снижению извлечения драгоценного металла в раствор. Наиболее оптимальной температурой для выщелачивания золота следует принять 65 °С, при которой максимальные концентрации металла в растворе достигаются за 30 мин. Также было изучено влияние температуры и продолжительности урана в раствор.

Динамика процесса выщелачивания, а также зависимость извлечения урана в раствор при различных значениях продолжительности и температуры представлена на рисунке 3.17.



а



б

Рисунок 3.17 – Динамика выщелачивания урана (а) и зависимость извлечения урана (б) при различных значениях продолжительности и температуры

Согласно полученным экспериментальным данным, наилучшая динамика выщелачивания урана из руды отмечена при 85 °С, при этом максимальная концентрация урана в растворе достигается за 30 мин (рисунок 3.17 а). При температуре 65 °С процесс завершается за 6 ч, при 45 °С – за 10 ч, а при комнатной температуре выщелачивание протекает за 30 ч, при этом конечная концентрация

урана в растворе ниже на 2 мг/дм³, чем в опытах с нагревом. Вероятно, при нагревании происходит разложение наиболее упорных урансодержащих минералов, которые при комнатной температуре разрушаются крайне медленно.

Установлено, что извлечение урана закономерно возрастает с ростом температуры от 63,0 % (при 25 °С) до 70,8 % при 85 °С (при 65 °С извлечение составляет 70,7 %) (рисунок 3.17 б).

Таким образом, оптимальной температурой для совместного извлечения металлов является 65 °С. При данном режиме извлечение золота и урана составляет 84,0 и 70,7 %, соответственно, при продолжительности 6 ч. При понижении температуры до 25 °С снижается извлечение в раствор обоих металлов. Повышение температуры до 85 °С также нецелесообразно, поскольку с увеличением продолжительности происходит разложение тиоцианата и снижение извлечения золота [108].

3.4 Выводы по главе 3

Целью настоящих исследований являлось определение оптимального режима и параметров одновременного (совместного) выщелачивания золота и урана из исследуемой руды.

Показано, что в исследуемой золотоурановой руде одного из месторождений Российской Федерации промышленный интерес представляют золото; уран является попутным металлом. Результаты исследований показали, что проба руды на 94,0 % состоит из породообразующих минералов с преобладанием кварца (39,5 % масс.) и калиевого полевого шпата (42,0 % масс.). По данным пробирного и химического анализа содержание золота в исследуемой пробе составляет 0,80 г/т, урана – 0,00487 % масс. Рудные минералы в пробе представлены в основном вторичными образованиями железа (лимонит, гетит, гидрогетит) в количестве 4,6 % и магнетитом – 0,6 %. По содержанию сульфидов проба относится к убогосульфидному типу.

По данным рационального анализа цианированием из руды извлекается 91,1

% золота. Из них на сростки с рудными и породообразующими компонентами приходится 86,1 %, а на свободный (амальгамируемый) металл – 5,0 %.

Показано, что характерное содержание урана для руды изучаемого месторождения составляет около 200 г/т (руды бедные). Оно не зависит от степени её окисленности. Извлечение золота не коррелирует с содержанием урана, а зависит от степени окисления минералов железа.

По результатам проведенных исследований установлено, что при совместном выщелачивании золота и урана сернокислыми тиоцианатными растворами оптимальная начальная концентрация серной кислоты составляет 10–15 г/дм³; оптимальная концентрация SCN⁻ в растворе – 0,5 г/дм³.

Установлено, что избыточные концентрации тиоцианата (более 1,5 г/дм³) приводят к восстановлению ионов Fe(III), что влечет за собой падение ОВП системы ниже 0,49 В и, как следствие, снижает эффективность выщелачивания урана и золота.

Было установлено, что для поддержания оптимального ОВП при выщелачивании золота и урана необходимая концентрация ионов железа (III) в растворе составляет 2–3 г/дм³. Показано, что требуемый для выщелачивания золота и урана уровень концентрации Fe(III) в растворах выщелачивания, который может быть достигнут за счет выщелачивания железа из железосодержащих минералов руды сернокислыми растворами. При этом необходимость добавления солей железа в процесс отпадает.

Также для поддержания необходимой концентрации ионов Fe(III) и необходимого ОВП раствора на уровне 0,49–0,51 В рекомендовано использовать диоксид марганца в качестве окислителя. Использование других окислителей, в частности, пероксида водорода или нитрита натрия, приводит к повышенному окислению (разрушению) тиоцианата, и, как следствие, снижению извлечения золота.

В результате проведенных экспериментов было установлено, что оптимальной температурой для совместного выщелачивания золота и урана

является 65 °С. При данной температуре продолжительность выщелачивания золота составляет 15–30 мин, урана – около 6 ч. Полная продолжительность выщелачивания золота и урана при данной температуре составляет 6 ч. При снижении температуры выщелачивания до 45 °С значительно увеличивается продолжительность выщелачивания, а до 25 °С также снижается извлечение золота. Увеличение температуры выше 65 °С приводит к повышенному окислению и расходу тиоцианата и также может снижать извлечение золота при длительном выщелачивании.

На основе проведенных исследований получен патент РФ на изобретение № 2791169 «Способ извлечения золота и урана из золотоурановых руд» (Приложение Б).

Полученные результаты будут использованы в качестве основы при проведении пилотных испытаний по кучному выщелачиванию золота и урана из исследуемой руды.

4 УКРУПНЕННО-ЛАБОРАТОРНЫЕ (ПИЛОТНЫЕ) ИСПЫТАНИЯ ПО СОВМЕСТНОМУ КУЧНОМУ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЮ ЗОЛОТА И УРАНА СЕРНОКИСЛЫМИ ТИОЦИАНАТНЫМИ РАСТВОРАМИ

Пилотные испытания по сернокислотно-тиоцианатному кучному выщелачиванию золота и урана из окисленной золотоурановой руды были проведены в АО «Иргиредмет» (имеется акт испытаний, Приложение В). В процессе испытаний условия КВ корректировали в соответствии с текущими показателями процесса и термодинамическими расчетами, представленными в главе 2.

4.1. Методика укрупненно-лабораторных испытаний

Исследования проведены на руде, дробленной до крупности минус 40+0 мм без предварительного окомкования, т.к. ранее проведенные исследования по стандартному двухстадиальному кучному выщелачиванию золота и урана показали нецелесообразность более мелкого дробления и окомкования [109–113].

Укрупненно-лабораторные испытания по совместному (одновременному) КВ золота и урана проводили на руде с содержанием золота 0,8 г/т, урана – 0,0266 % масс.; по содержанию других элементов состав пробы аналогичен составу, приведенному в 3 главе (см. таблицу 3.1).

Дробленую руду загружали в полипропиленовую перколяционную колонну диаметром 300 мм и высотой 2000 мм. Масса загруженного материала составляла 180,9 кг. Выщелачивания проводили при температуре 25 ± 2 °С.

Перед выщелачиванием проводили закисление руды в колонне сернокислыми растворами с концентрацией 10 г/дм³ и плотностью орошения 10 дм³/м² в час. Закисление проводили до появления кислой реакции в растворах, поступающих из колонны.

Принципиальная аппаратурно-технологическая схема укрупненно-лабораторных испытаний представлена на рисунке 4.1.

концентрированной серной кислоты, концентрированного раствора тиоцианата калия; необходимые ОВП и концентрацию ионов Fe(III) корректировали добавлением окислителя диоксида марганца или перекиси водорода (последняя закладывалась в методику как резервный окислитель на случай, если марганец без перемешивания раствора в напорной емкости не обеспечит нужный ОВП).

Плотность орошения поддерживали на уровне $10 \text{ дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ (около $16 \text{ дм}^3/\text{сут}$). Подачу выщелачивающего раствора из напорной емкости орошения в колонну осуществляли перистальтическим насосом марки (Longer Pump, КНР).

Процесс выщелачивания проводили в замкнутом цикле с сорбцией. Сорбцию золота из раствора осуществляли на активированный уголь марки Norit RO 3515, помещенный в две последовательно соединенных колонки. Объем сорбента в каждой колонке составлял 130 мл. Обеззолоченные растворы из второй колонки с углем поступали на сорбцию (ионообмен) урана в три последовательно соединенные колонки с сильноосновным макропористым анионитом «D201» (HEBI NIGER CHEMICAL TECHNOLOGY, КНР) с функциональной группой триметиламмоний хлорид $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ (Приложение Г). Навеска смолы в каждой колонке составляла 200 мл.

Продуктивные растворы из колонны (из приемной емкости) перекачивали в напорную емкость сорбции, из которой перистальтическим насосом подавали в сорбционные колонки для последовательной (раздельной) сорбции золота и урана.

Периодически, когда концентрация золота и/или урана в обезметалленном растворе вырастала выше $0,01$ и $10 \text{ мг}/\text{дм}^3$, соответственно, проводили передвижку смолы и/или угля. Движение смолы/угля (передвижку) осуществляли в режиме противотока с раствором.

Обезметалленные растворы поступали в напорную емкость орошения, где проводили реагентную корректировку растворов и подавали их на орошение в колонну перистальтическим насосом.

Ежедневно производился отбор продуктивных растворов из колонны и обезметалленных растворов после сорбции золота и урана. Пробы анализировали на золото атомно-абсорбционным методом и уран (методом ICP-MS). Также в

растворе после сорбции определяли pH и ОВП, концентрации серной кислоты, ионов Fe(III), Fe(II), тиоцианата. Методика определения концентрации кислоты, тиоцианат-ионов, а также ионов Fe(II) и Fe(III) в растворе представлена в разделе 3.2 «Методика лабораторных исследований». Растворы после сорбции подкрепляли серной кислотой, тиоцианатом, проводили корректировку ОВП и pH, после чего раствор подавали в колонну на орошение.

Укрупненно-лабораторные испытания проводили до установления устойчивой концентрации золота в продуктивных растворах менее 0,01 мг/дм³ и урана менее 10 мг/дм³.

По окончании выщелачивания сорбенты (уголь и смолу) из сорбционных колонок выгружали, сушили, взвешивали и определяли в них содержание золота и урана (в углях), урана, железа и золота (в смолах).

Хвосты выщелачивания в колонне дренировали и отмывали водой для удаления остаточных концентраций реагентов и ценных компонентов. Затем колонну разгружали и определяли содержание золота, серебра (пробирным) и урана (ICP-MS) методами анализа. Для более точной оценки хвосты (выщелоченную руду) отбирали по высоте колонны в трех точках (верх, середина, низ) по две параллельные пробы.

4.2 Результаты укрупненно-лабораторных испытаний и их обсуждение

Продолжительность укрупненно-лабораторных испытаний по совместному кучному выщелачиванию золота и урана сернокислыми тиоцианатными растворами составила 95 сут, включая 4 сут на водонасыщение и закисление руды до необходимого pH.

На рисунке 4.2 представлена динамика изменения концентрации ионов железа в растворах (а) и ОВП (б) до и после добавления окислителя.

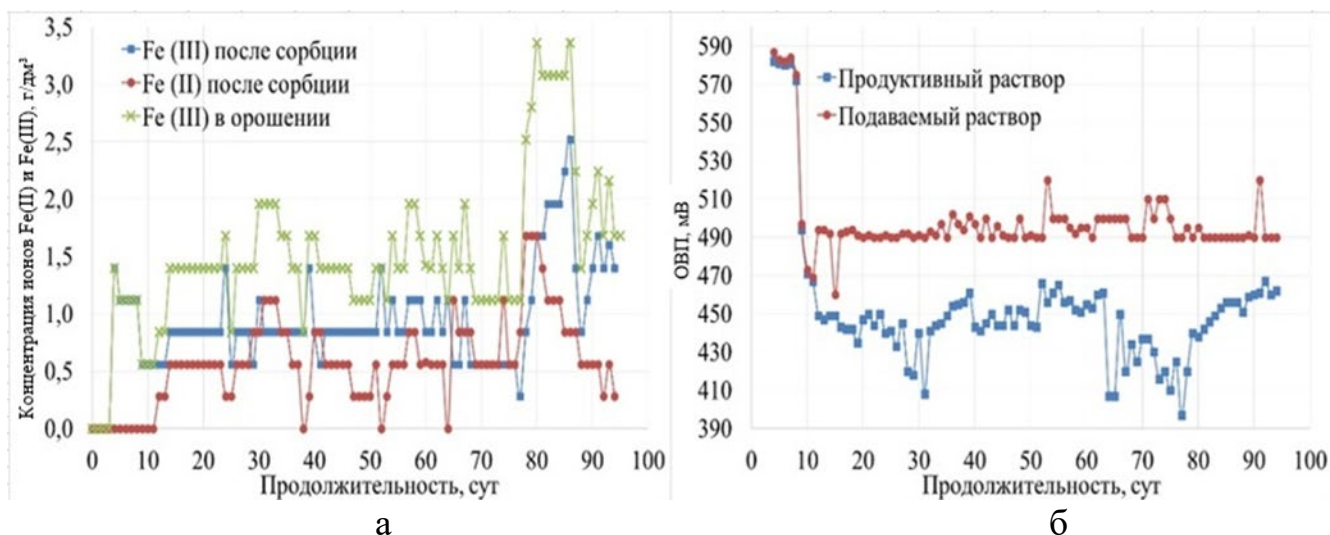


Рисунок 4.2 – Динамика изменения концентрации железа в растворах (а) и ОВП (б) до и после добавления окислителя

Показано, что концентрация ионов Fe(III) в орошающем растворе в первые 80 сут составляла 1–2 г/дм^3 . Данная концентрация была достигнута естественным образом – выщелачиванием железа из руды.

Установлено, что после пропускания раствора через колонки с активированным углем часть (около 30–40 %) железа восстанавливается до Fe(II) , при этом происходит снижение ОВП раствора. После добавления окислителя в напорную емкость орошения все ионы железа в растворе снова переходят в форму Fe(III) . ОВП орошающего раствора при этом поднимается до значений 0,49–0,51 В.

Увеличение концентрации ионов Fe(III) на 80–95-е сут до 3 г/дм^3 вызвано добавлением сухой соли сульфата железа в раствор с целью оценить его влияние на извлечение золота. Установлено, что данный прием нецелесообразен.

На 12-е сут орошения, при снижении исходного ОВП раствора менее 0,45 В, в технологический цикл была начата подача окислителя. В течение первых 20 сут в качестве окислителя использовали диоксид марганца, однако в условиях КВ данный реагент не обеспечил достижение целевых значений ОВП. В связи с этим было принято решение использовать концентрированный раствор пероксида водорода (33 % масс. H_2O_2). Данное решение обеспечило равномерное распределение окислителя в жидкой фазе и эффективное достижение требуемых показателей ОВП. Удельный расход пероксида водорода составил 0,65 кг/т руды.

На рисунке 4.3 представлена динамика изменения концентрации серной кислоты (а) и рН (б) в продуктивном растворе и в растворе, поступающем на орошение.

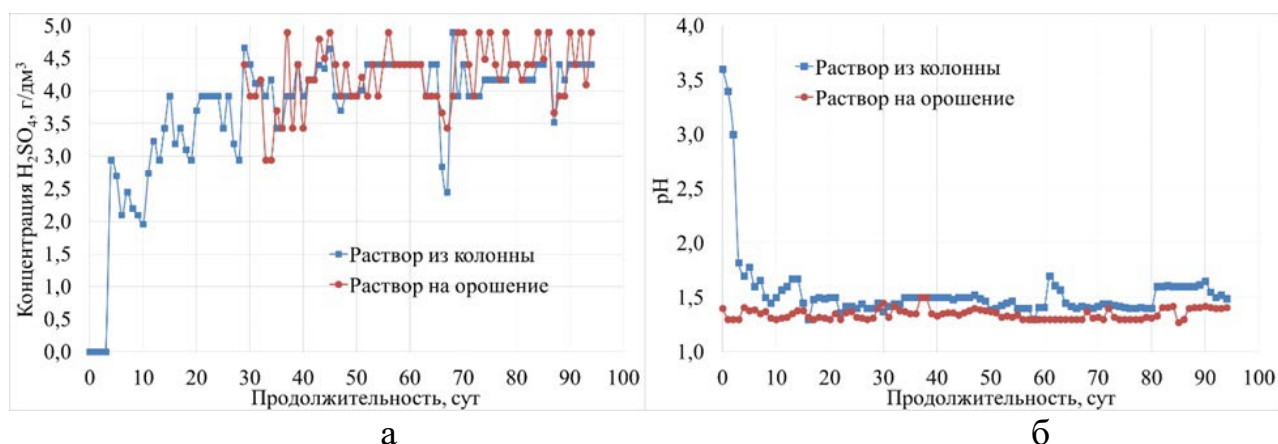


Рисунок 4.3 – Динамика изменения концентрации серной кислоты (а) и рН (б) в период испытаний

Показано, что рН циркулирующих растворов составляет 1,4–1,6, что соответствует оптимальному рН для выщелачивания золота и урана серноокислыми тиоцианатными растворами.

Общий расход серной кислоты в процессе испытаний составил 10,5 кг/т руды. При этом на стадию предварительного закисления руды было израсходовано 2,6 кг/т.

На рисунке 4.4 представлена динамика выщелачивания золота и изменение остаточной концентрации тиоцианат-иона в растворе в процессе испытаний.

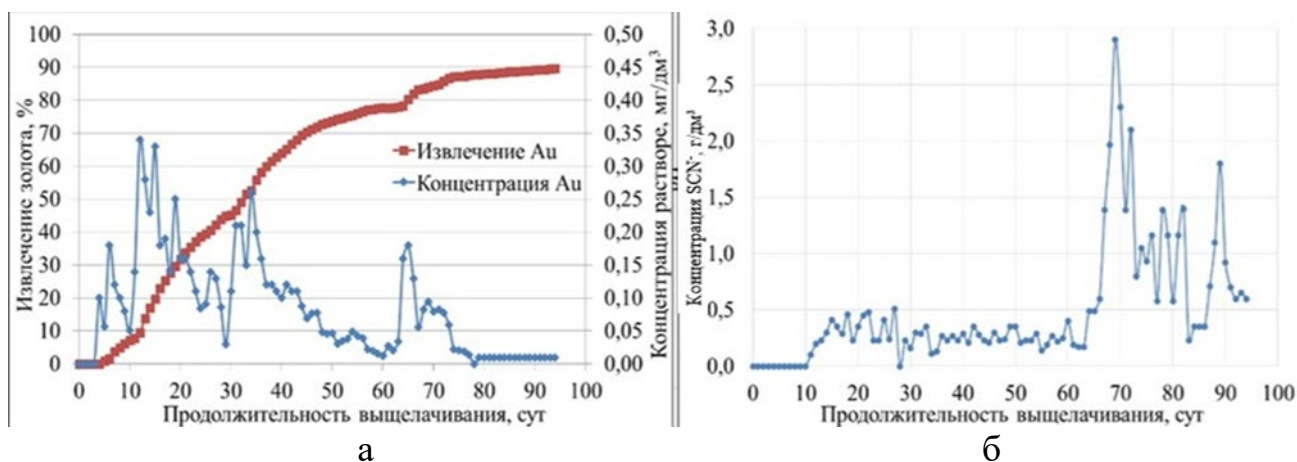


Рисунок 4.4 – Динамика выщелачивания золота (а) и изменение остаточной концентрации тиоцианат-ионов (б) в процессе испытаний

Показано, что кучное выщелачивание золота тиоцианатом при температурах 20–25 °С проходит значительно с меньшей интенсивностью чем цианидом [109–113] и в целом составляет около 3 месяцев.

Пиковые концентрации золота в процессе испытаний составляли лишь 0,33–0,34 мг/дм³. К 48-м сут концентрация драгоценного металла в продуктивных растворах снизилась до 0,05 мг/дм³. Нисходящая динамика сохранялась вплоть до 60-х суток, когда концентрация золота снизилась до 0,02–0,03 мг/дм³. Данные показатели соответствовали извлечению золота на уровне 78 %.

Снижение динамики выщелачивания золота связано, вероятно, с образованием на поверхности металла нерастворимого осадка AuSCN, возможность образования которого подтверждается термодинамическими расчетами, представленными в разделе 2.1.3, и литературными источниками [96].

Термодинамические расчеты показали [101], что образование AuSCN может протекать по двум вероятным механизмам: как в процессе окисления металлического золота при дефиците свободного тиоциан-иона, так и за счет процесса автовосстановления ионов Fe(III), которое приводит к накоплению ионов Fe(II) в системе и последующему восстановлению золота из комплекса $[\text{Au}(\text{SCN})_4]^-$ в AuSCN.

При этом показано [95, 117], что AuSCN может растворяться с образованием комплексов золота в присутствии свободного тиоцианата как в форме ионов SCN^- , так и в форме Fe(III)-комплексов. При этом наличие свободного тиоцианата может оказывает больший эффект на растворение AuSCN, что в данном случае можно объяснить низким энергетическим барьером ввиду отсутствия окислительно-восстановительного процесса.

Ввиду вышесказанного, на 67 сут испытаний, когда концентрация золота в продуктивных растворах снизилась до критических значений, было принято решение повысить концентрацию тиоцианат-ионов в выщелачивающем растворе до 2–3 г/дм³ (резкий скачек (пик) концентрации, см. рисунок 4.4, б). Концентрация тиоцианат-ионов подбиралась таким образом, чтобы соотношение $\text{Fe}^{3+}/\text{SCN}^-$ в растворе составляло $\leq 0,5$. Данная корректировка режима направлена на

увеличение концентрации свободного (не связанного с железом) тиоцианата в растворе, который способен растворять AuSCN .

При увеличении концентрации тиоцианат-ионов в растворе выщелачивание золота возобновилось. Концентрация драгоценного металла резко выросла: с 0,02 до 0,18 мг/дм³. Изменение реагентного режима выщелачивания по тиоцианату позволило дополнительно извлечь из руды около 10 % золота. Суммарное извлечение золота составило около 90 % [117, 118].

Кроме того, повышение концентрации тиоцианата привело к скачку концентрации ионов урана в жидкой фазе (рисунок 4.5): с 9 до 23 мг/дм³ (в 2,5 раза). Поскольку термодинамические расчеты (см. раздел 2.2.2) показали [101], что вероятность образования тиоцианатных комплексов урана в сульфатной среде очень мала, наиболее вероятным объяснением увеличения концентрации ионов урана является повышение активности свободных сульфат-ионов, вызванное связыванием ионов железа (ранее связанного в сульфаты) в прочные тиоцианатные комплексы при увеличении концентрации тиоцианата. Возможно, аналогичного эффекта можно было бы добиться путем увеличения концентрации серной кислоты, например до 10 г/дм³, что не противоречит условиям эксперимента.

На рисунке 4.5 представлена динамика выщелачивания урана в зависимости от продолжительности испытаний и соотношения Ж:Т.

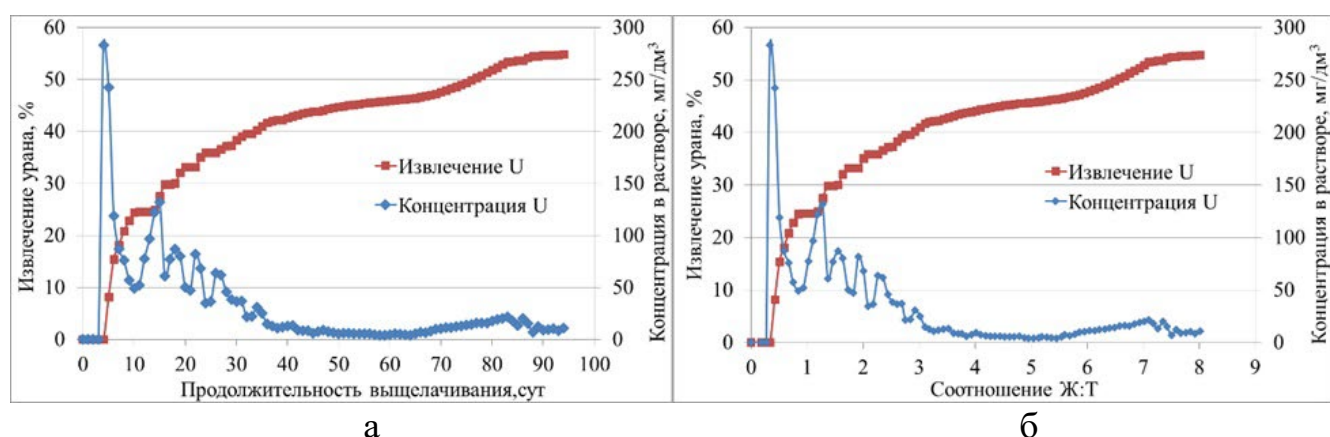


Рисунок 4.5 – Динамика выщелачивания урана от продолжительности (а) и соотношения Ж:Т (б)

Показано, что извлечение урана за 95 сут выщелачивания составило около 55 % (рассчитано по выходу металла в раствор и по его исходному содержанию в

руде). Общее соотношение Ж:Т при этом составило 8.

Полученные показатели сопоставимы с показателями, полученными при пилотных испытаниях по стандартной технологии сернокислотного выщелачивания урана из исследуемой руды [109–113].

Химический состав жидкой фазы, определенный методом ICP-MS после дренирования хвостов сернокислотно-тиоцианатного кучного выщелачивания золота и урана из руды, представлен в таблице 4.2

Таблица 4.2 – Результаты анализа жидкой фазы хвостов выщелачивания

Элемент, ион	Концентрация, мг/дм ³	Элемент, ион	Концентрация, мг/дм ³
Al	1230	Ni	2,2
As	3,88	P	27,8
Ba	0,167	Pb	<0,005
Be	0,238	Sb	<0,01
Bi	0,308	Se	<0,02
Ca	201	Si	105
Cd	0,009	Sn	<0,01
Co	2,03	Sr	0,346
Cr	5,2	Te	<0,01
Cu	0,8	Ti	0,229
Fe _{общ}	2370	Zn	0,423
Fe ³⁺	1700	V	4,66
Fe ²⁺	280	W	1,29
Hg	<0,01	U	9,2
K	3100	Au	<0,01
Mg	45,8	Ag	<0,05
Mn	276	SCN ⁻	610
Mo	<0,01	H ₂ SO ₄	4410
Na	134	-	-

В процессе укрупненно-лабораторных испытаний по совместному кучному выщелачиванию золота и урана было произведено 5 передвижек насыщенного угля и 14 передвижек насыщенной смолы.

Установлено, что при концентрации золота в жидкой фазе на уровне 0,15–0,3 мг/дм³ емкость насыщенного угля составляет 0,5–0,6 кг/т. Также в углях зафиксировано железо (2,5–5,5 кг/т) и уран (до 0,9 кг/т).

Анализ смол показал, что в условиях сернокислотно-тиоцианатного выщелачивания максимальная емкость смолы по урану при его концентрации в растворе 250–280 мг/дм³ составляет 33–35 кг/т. Содержание железа в смолах при

его концентрации в растворе 1–1,5 г/дм³ достигало 12–15 кг/т. Содержание золота в смолах определено как менее 0,05 кг/т, что является пределом обнаружения для используемого метода анализа.

Среднее содержание золота в хвостах выщелачивания, отобранных по принципу «верх, середина, низ», составило 0,073 г/т, содержание урана – 130 г/т.

Металлургический баланс укрупненно-лабораторных испытаний в условиях КВ по золоту представлен в таблице 4.3, баланс по урану – в таблице 4.4.

Таблица 4.3 – Metallургический баланс укрупненно-лабораторных испытаний по золоту

Наименование продукта	Масса (объем), кг (дм ³)	Содержание Au, г/т; мг/дм ³	Масса Au, г	Содержание Au в руде, г/т	Распределение Au, %
Металлургический баланс (по углю и хвостам выщелачивания)					
1. Хвосты (твердая фаза)	180,91	0,073	0,0132	-	9,24
2. Хвосты (жидкая фаза)	16,0	0,01	0,0002	-	0,11
3. Уголь насыщенный			0,1296	-	90,65
3.1 Передвижка № 1	0,074	625,0	0,0463	-	32,36
3.2 Передвижка № 2	0,084	485,0	0,0407	-	28,50
3.3 Передвижка № 3	0,087	270,0	0,0235	-	16,44
3.4 Передвижка № 4	0,100	94,0	0,0094	-	6,58
3.5 Передвижка № 5	0,091	52,5	0,0048	-	3,34
3.6 Колонка № 1	0,102	30,0	0,0031	-	2,14
3.7 Колонка № 2	92,0	20,0	0,0018	-	1,29
Всего	-	-	0,1429	0,790	100,0
Металлургический баланс (по растворам и хвостам выщелачивания)					
1. Хвосты (твердая фаза)	180,91	0,073	0,0132	-	10,36
2. Хвосты (жидкая фаза)	16,00	0,010	0,0002	-	0,13
3. Извлеченный металл	-	0,631	0,1142	-	89,52
Всего	-	-	0,1275	0,705	100,0
Металлургический баланс (усредненный)					
1. Хвосты (твердая фаза)	180,91	0,073	0,0132	-	9,77
2. Хвосты (жидкая фаза)	16,00	0,010	0,0002	-	0,12
3. Извлеченный металл	-	0,674	0,1219	-	90,12
Всего	-	-	0,1352	0,747	100,0

Таблица 4.4 – Металлургический баланс укрупненно-лабораторных испытаний по урану

Наименование продукта	Масса (объем), кг (дм ³)	Содержание U, г/т; мг/дм ³	Масса U, г	Содержание U в руде, г/т	Распределение U, %
Металлургический баланс (по сорбентам и хвостам выщелачивания)					
1. Хвосты (твердая фаза)	180,91	130,0	24,89	-	58,29
2. Хвосты (жидкая фаза)	16,00	9,2	0,147	-	0,36
3. Смола насыщенная	-	-	16,49	-	40,88
3.1 передвижка № 1	0,074	35000,0	2,59	-	6,43
3.2 передвижка № 2	0,074	33600,0	2,49	-	6,17
3.3 передвижка № 3	0,073	26800,0	1,95	-	4,82
3.4 передвижка № 4	0,104	23000,0	2,39	-	5,93
3.5 передвижка № 5	0,073	18300,0	1,34	-	3,31
3.6 передвижка № 6	0,081	16800,0	1,36	-	3,37
3.7 передвижка № 7	0,079	13200,0	1,05	-	2,60
3.8 передвижка № 8	0,079	11600,0	0,91	-	2,27
3.9 передвижка № 9	0,080	7600,0	0,61	-	1,51
3.10 передвижка № 10	0,080	5800,0	0,46	-	1,15
3.11 передвижка № 11	0,081	4620,0	0,38	-	0,93
3.12 передвижка № 12	0,082	3650,0	0,30	-	0,74
3.13 передвижка № 13	0,071	2100,0	0,15	-	0,37
3.14 передвижка № 14	0,082	1560,0	0,13	-	0,32
3.15 колонка № 1	0,089	1790,0	0,16	-	0,39
3.16 колонка № 2	0,085	1600,0	0,14	-	0,34
3.17 колонка № 3	0,079	1210,0	0,10	-	0,24
4. Уголь насыщенный	-	-	0,188	-	0,47
4.1 передвижка № 1	0,074	905,0	0,067	-	0,17
4.2 передвижка № 2	0,084	895,0	0,075	-	0,19
4.3 передвижка № 3	0,087	190,0	0,017	-	0,04
4.4 передвижка № 4	0,100	71,5	0,007	-	0,02
4.5 передвижка № 5	0,091	65,0	0,006	-	0,01
4.6 колонка № 1	0,102	78,5	0,008	-	0,02
4.7 колонка № 2	0,092	86,0	0,008	-	0,02
Всего	-	-	40,35	223,01	100,0
Металлургический баланс (по растворам и хвостам выщелачивания)					
1. Хвосты (твердая фаза)	180,91	130,0	23,52	-	45,09
2. Хвосты (жидкая фаза)	16,00	9,2	0,15	-	0,28
3. Извлеченный металл	-	157,5	28,50	-	54,63
Всего	-	-	52,16	288,34	100,0
Металлургический баланс (усредненный)					
1. Хвосты (твердая фаза)	180,91	130,0	23,52	-	50,85

Наименование продукта	Масса (объем), кг (дм ³)	Содержание U, г/т; мг/дм ³	Масса U, г	Содержание U в руде, г/т	Распределение U, %
2. Хвосты (жидкая фаза)	16,00	9,2	0,15	-	0,32
3. Извлеченный металл	-	124,9	22,59	-	48,84
Всего	-	-	46,25	255,68	100,0

В таблицах 4.3 и 4.4 извлеченный металл, рассчитанный по значениям концентраций в растворах, представляет собой сумму извлечений металла за каждые сутки выщелачивания. Суточная доля извлеченного металла есть произведение объема продуктивного раствора на разность концентраций металла в продуктивном и обезметалленном растворе согласно формуле (4.1):

$$\varepsilon = \frac{\sum_{n=1}^T \cdot V_n \cdot (C_{\text{пр},n} - C_{\text{обз},n})}{M_{\text{исх}}} \cdot 100 \%, \quad (4.1)$$

где ε – общее извлечение металла за весь период выщелачивания, %;

T – общая продолжительность эксперимента, сут;

n – порядковый номер сут выщелачивания ($n = 1, 2, 3 \dots T$);

V_n – объем продуктивного раствора, полученный за n -ое количество сут, дм³;

$C_{\text{пр},n}$ – концентрация металла в продуктивном растворе за n -ое количество сут, мг/дм³;

$C_{\text{обз},n}$ – концентрация металла в обезметалленном растворе за n -ое количество сут, мг/дм³;

$M_{\text{исх}}$ – исходная масса металла в пробе руды до начала процесса выщелачивания, мг.

В соответствии с расчетами металлургических балансов извлечение золота и урана в процессе укрупненно-лабораторных испытаний составило 90,12 и 48,84 % соответственно.

Сводные показатели укрупненно-лабораторных испытаний по сернокислотно-тиоцианатному кучному выщелачиванию золота и урана представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Основные показатели кучного выщелачивания

Продолжительность, сут		Извлечение, %		Ж:Т		Химический расход, кг/т		
Au	U	Au	U	Au	U	H ₂ SO ₄	KSCN	H ₂ O ₂
65	90	90,1	48,8	5,5	8,0	10,5	0,94	0,65

Установлено, что совместное кучное выщелачивание золота и урана сернокислыми тиоцианатными растворами позволяет эффективно перерабатывать исследуемую окисленную руду. При этом показатели извлечения золота и урана сопоставимы с результатами, полученными в ходе пилотных испытаний по кучному выщелачиванию исследуемой руды по стандартной технологии раздельного извлечения данных металлов с использованием сернокислых и цианидных растворов в две стадии [109–113].

4.3 Выводы по главе 4

Проведены укрупненно-лабораторные испытания, в результате которых установлено, что при совместном сернокислотно-тиоцианатном кучном выщелачивании окисленной золотоурановой руды извлечение золота и урана в единый продуктивный раствор составляет 90 и 55 % соответственно. При этом продолжительность выщелачивания золота составила 65 сут, а урана – 90 сут.

В ходе испытаний было зафиксировано критически низкое содержание золота в продуктивном растворе при незавершенном извлечении металла из руды, что свидетельствует о его переосаждении в нерастворимую форму AuSCN и блокировании процесса выщелачивания.

Для устранения данного явления и предотвращения образования осадка AuSCN определены оптимальные параметры ведения процесса. Установлено, что стабильные условия тиоцианатного выщелачивания золота в условиях КВ обеспечиваются контролируемым изменением состава рабочих растворов. В ходе процесса соотношение концентраций $\text{Fe}^{3+}/\text{SCN}^-$ снижается с исходных 2–3 до значений менее 0,5 (вплоть до 0,1), а пропорция массовых концентраций $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SCN}^-$ уменьшается со значений не более 20 до не более 5.

На основе проведенных укрупненно-лабораторных испытаний получен патент РФ на изобретение № 2811640 «Способ извлечения золота из руд и продуктов тиоцианатным выщелачиванием» (Приложение Д).

Извлечение золота на активированный уголь и урана на ионообменную смолу в процессе укрупненно-лабораторных испытаний по совместному кучному выщелачиванию составило 90,1 и 48,8 % соответственно. Расход H_2SO_4 на закисление и выщелачивание составил 10,5 кг/т, KSCN – 0,94 кг/т, H_2O_2 – 0,65 кг/т.

Показано, что емкость насыщенных углей по золоту при концентрации в растворе 0,15-0,3 мг/дм³ составляет 0,5-0,6 кг/т. Также в углях содержатся железо 2,5-5,5 кг/т и урана (до 0,9 кг/т). Для переработки насыщенных углей требуется разработка отдельной технологической схемы.

Максимальная емкость ионообменной смолы по урану для данной руды составляет 33–35 кг/т. При этом содержание железа достигает 12–15 кг/т.

Таким образом укрупненно-лабораторные испытания подтвердили принципиальную возможность совместного извлечения золота и урана сернокислыми-тиоцианатными растворами в единый продуктивный раствор с дальнейшей возможностью раздельного извлечения золота на активированный уголь и урана на ионообменную смолу.

5 ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ ОКИСЛЕННОЙ ЗОЛОТОУРАНОВОЙ РУДЫ СЕРНОКИСЛЫМИ ТИОЦИАНАТНЫМИ РАСТВОРАМИ

5.1 Рекомендуемая технологическая схема переработки и выбор основного технологического оборудования

На основании выполненных лабораторных исследований и укрупненно-лабораторных испытаний, предложена принципиальная технологическая схема по одновременному выщелачиванию золота и урана методом КВ сернокислыми тиоцианатными растворами (рисунок 5.1).

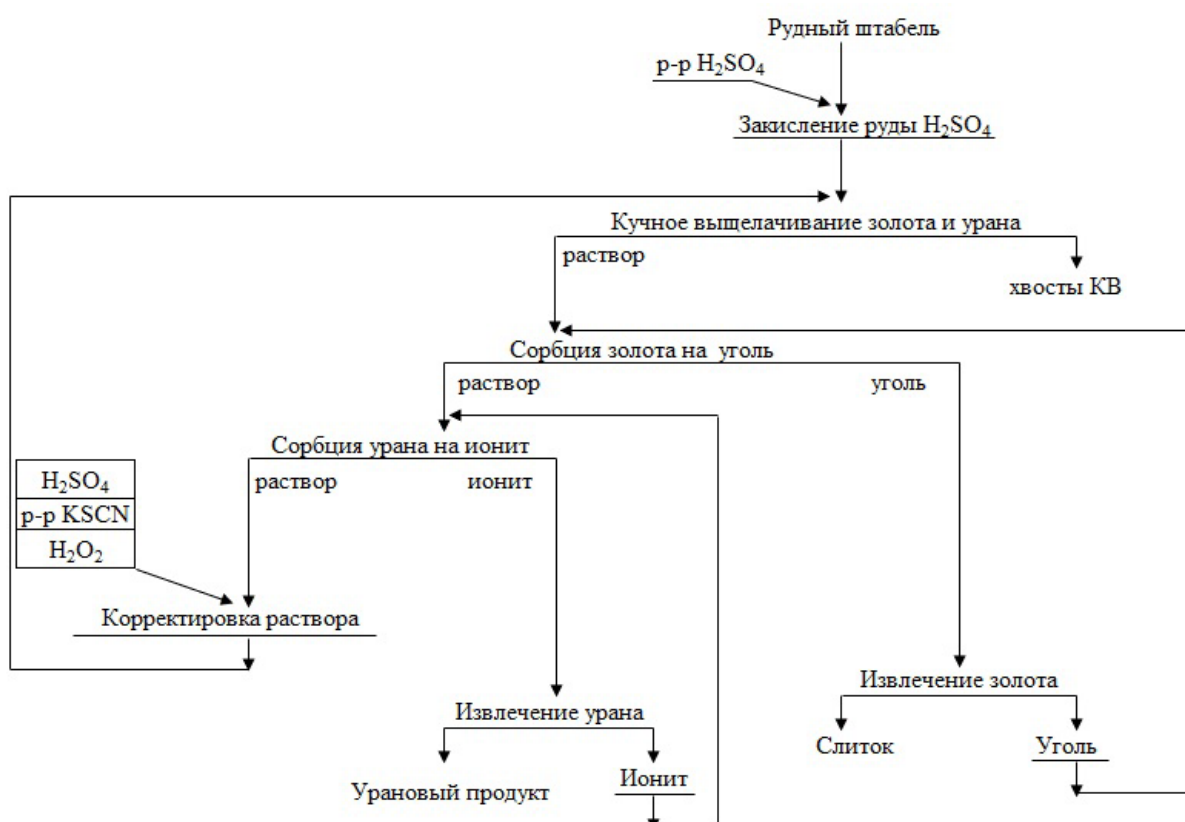


Рисунок 5.1 – Рекомендуемая принципиальная технологическая схема совместного кучного выщелачивания золота и урана сернокислыми тиоцианатными растворами из окисленной золотоурановой руды

Схема включает следующие операции:

- закисление рудного штабеля растворами серной кислоты с концентрацией 10 г/дм^3 до появления кислой реакции в выходящих растворах;

- орошение штабеля сернокислыми тиоцианитными растворами при концентрации серной кислоты 5 г/дм^3 и концентрации тиоцианата $0,5 \text{ г/дм}^3$ (для совместного выщелачивания золота и урана);
- сорбция золота из продуктивных золотоурановых растворов КВ на активированный уголь;
- сорбцию урана из обеззолоченных растворов на ионообменную смолу;
- корректировка обезметалленного раствора по реагентам (тиоцианат, серная кислота), а также по значению ОВП 0,49–0,51 В добавлением перекиси водорода, и возврат растворов на КВ;
- переработка угля и смолы (осуществляется в отдельном цикле и в данной работе не рассматривается);
- возврат регенерированного сорбента (угля и смолы) на сорбцию.

Исходные данные технологии приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Исходные данные для осуществления КВ золота и урана сернокислыми тиоцианатными растворами

Наименование параметра, показателя	Технологическая характеристика
Сезонная производительность установки КВ, тыс. т	300
Содержание золота в исходной руде, г/т	0,8
Содержание урана в исходной руде, г/т	266
Режим работы установки	Сезонный
Продолжительность выщелачивания золота, сут	195
Продолжительность выщелачивания урана, сут	249
Продолжительность сезона, сут	249
Режим работы, ч/сут	24
Сменный режим работы, смен(часов)/сут	2(12)
Крупность руды, направляемой на кучное выщелачивание, мм	Минус 40
Насыпная масса руды, т/м ³	1,42
Общая высота штабеля, м	6
Площадь орошения, м ²	35211
Плотность орошения, дм ³ /м ² ч	10
Плотность орошения, дм ³ /м ² сут	240
Поток растворов на орошение, м ³ /ч	352
Поток растворов на орошение, м ³ /сут	8451
Ж:Т стадии извлечения Au	5,5
Ж:Т стадии извлечения U	8
Ж:Т общее	8
Среда выщелачивания золота	Кислая
Среда выщелачивания урана	Кислая

Наименование параметра, показателя	Технологическая характеристика
Метод выщелачивания золота и урана	Совместный
Способ извлечения золота из продуктивных растворов	Сорбция на активированный уголь
Способ извлечения урана из продуктивных растворов	Сорбция на ионообменную смолу
Технологическое извлечение золота из руды, %	91,25
Технологическое извлечение урана из руды, %	54,9
Годовое производство золота, кг	219
Годовое производство урана, кг	43,8

Совмещенная водно-шламовая (ВШ) и качественно-количественная схема (ККС) переработки окисленной золотоурановой руды по технологии КВ представлена на рисунке 5.2. Для расчета ВШ-ККС годовая производительность КВ по руде принята равной 300 000 т (в сезон). Извлечение золота и урана из руды, согласно исследованиям, принято 91,25 и 54,90 % соответственно. Расход реагентов на 1 т перерабатываемой руды принят в соответствии с проведенными исследованиями.

На основании ВШ-ККС рассчитана и рекомендована аппаратурная схема КВ окисленной золотоурановой руды с совместным извлечением золота и урана (рисунок 5.3), в таблице 5.2 представлена спецификация оборудования к предложенной аппаратурной схеме.

Конечными продуктами данной технологической схемы являются насыщенный золотосодержащий уголь и насыщенная ураном ионообменная смола, которые подвергаются дальнейшей переработке в отдельном цикле.

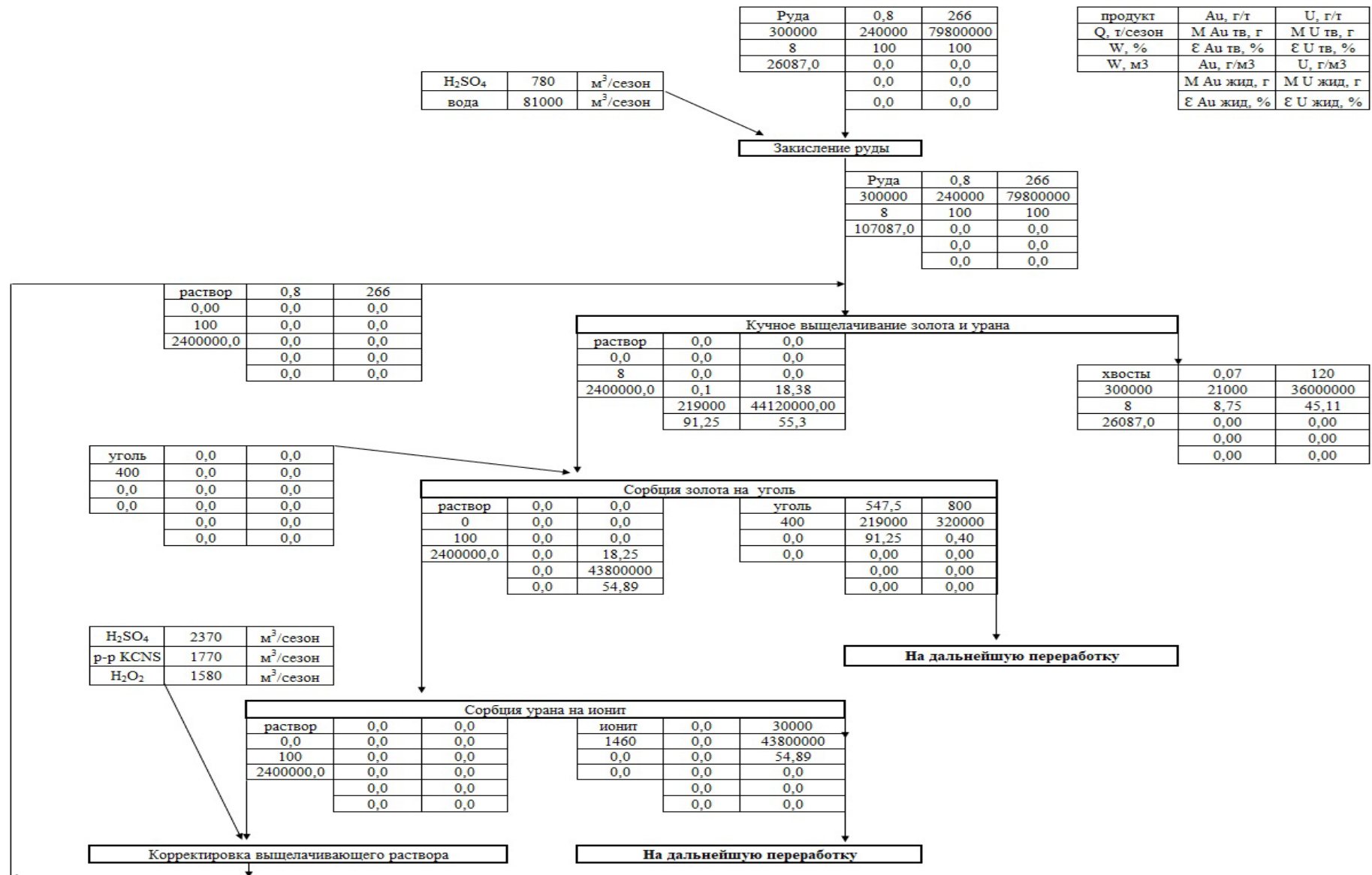


Рисунок 5.2 – Водно-шламовая и качественно-количественная схемы предлагаемой технологии

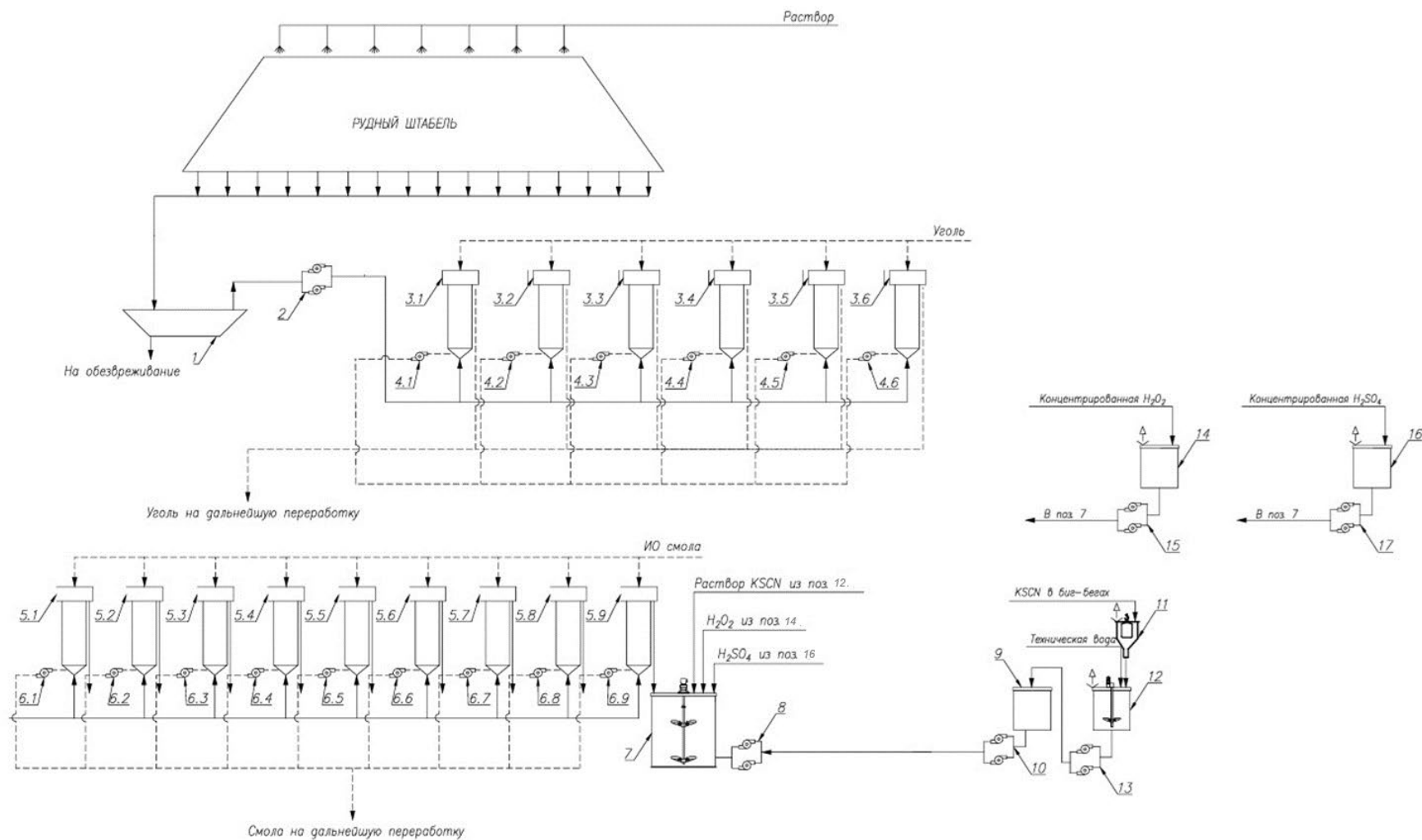


Таблица 5.2 – Спецификация к рисунку 5.3

№	Наименование позиции	Кол-во	Характеристики оборудования
1	Прудок продуктивных растворов	1	$V = 8500 \text{ м}^3$
2	Насос растворный	1+1	$Q = 400 \text{ м}^3/\text{ч}$; $H = 50 \text{ м}$, $P = 110 \text{ кВт}$, (кислотостойкое исполнение)
3.1-3.6	Колонны сорбционные (для угля)	6	$V = 26,6 \text{ м}^3$; $D = 2,37 \text{ м}$; $H = 6 \text{ м}$ (кислотостойкое исполнение)
4.1-4.6	Насос угольный/аэролифт	6	(кислотостойкое исполнение)
5.1-5.9	Колонны сорбционные (для смолы)	9	$V = 17,7 \text{ м}^3$; $D = 1,92 \text{ м}$; $H = 6,1 \text{ м}$ (кислотостойкое исполнение)
6.1-6.9	Насос угольный/аэролифт	9	(кислотостойкое исполнение)
7	Контактный чан	1	$V = 50 \text{ м}^3$ (кислотостойкое исполнение) $P = 7,5 \text{ кВт}$
8	Насос растворный	1+1	$Q = 400 \text{ м}^3/\text{ч}$; $H = 50 \text{ м}$, $P = 110 \text{ кВт}$ (кислотостойкое исполнение)
9	Контактный чан	1	$V = 20 \text{ м}^3$
10	Насос растворный	1+1	$Q = 5 \text{ м}^3/\text{ч}$; $H = 50 \text{ м}$, $P = 4 \text{ кВт}$
11	Насос растворный	2	$Q = 5 \text{ м}^3/\text{ч}$; $H = 50 \text{ м}$
12	Расходный бак приготовления KSCN	1	$V = 20 \text{ м}^3$
13	Насос растворный	1+1	$Q = 5 \text{ м}^3/\text{ч}$; $H = 50 \text{ м}$, $P = 4 \text{ кВт}$
14	Расходный бак приготовления H_2O_2	1	$V = 50 \text{ м}^3$ (кислотостойкое исполнение)
15	Насос химический	1+1	$Q = 5 \text{ м}^3/\text{ч}$; $H = 50 \text{ м}$, $P = 4 \text{ кВт}$ (кислотостойкое исполнение)
16	Расходный бак приготовления H_2SO_4	1	$V = 50 \text{ м}^3$ (кислотостойкое исполнение)
17	Насос химический	1+1	$Q = 5 \text{ м}^3/\text{ч}$; $H = 50 \text{ м}$, $P = 4 \text{ кВт}$ (кислотостойкое исполнение)

В соответствии с аппаратурной схемой (см. рисунок 5.3), продуктивный раствор из-под рудного штабеля собирается в накопительном прудке (поз.1). Далее насосом (поз.2) раствор подается на сорбцию золота в сорбционные угольные колонны (поз.3.1–3.6). Обеззолоченные растворы поступают на сорбцию урана в колонны с ионообменной смолой (поз.5.1–5.9). Далее обезметаленные растворы доукрепляются реагентами до рабочих концентраций в реакторе (поз.7) и подаются на орошение рудного штабеля. Для подкрепления растворов используется концентрированная серная кислота, подаваемая из расходной емкости (поз.16), крепкий раствор тиоцианата калия из узла приготовления реагентов (поз. 9) и концентрированная перекись водорода из расходной емкости (поз.14).

5.2 Технико-экономическая оценка предлагаемого сернокислотно-тиоцианатного выщелачивания золота и урана

5.2.1. Исходные данные для технико-экономических расчетов

Для расчета экономических показателей были приняты следующие исходные данные:

1. цены на оборудование приняты по фактическим данным российских и зарубежных фирм-производителей;
2. амортизационные отчисления в размере 10 % от стоимости основного технологического оборудования;
3. расходы на техническое обслуживание оборудования приняты в размере 30 % от амортизационных отчислений;
4. стоимость 1 кВт·ч электроэнергии принято 5 руб.;
5. отчисления от заработной платы в различные фонды приняты в следующем размере: НДФЛ – 13 %, ОПС – 22 %, соцстрах – 2,9 %, ОМС – 5,1%;
6. затраты на реагенты и материалы – на основании цен по данным предприятий-поставщиков и сети интернет, затраты на транспортировку не учитывались.

5.2.2. Расчет себестоимости переработки руды кучным сернокислотно-тиоцианатным выщелачиванием

Расчет себестоимости кучного выщелачивания золотоурановой руды проведен в соответствии с методиками приведенными [119, 120]. Расчет проведен только для процесса выщелачивания. Затраты на добычу руды, рудоподготовку и укладку штабеля не учитывались. Также не учтены затраты на получение товарной продукции при переработке насыщенных сорбентов. Приведенные расчеты носят сугубо прикладной характер.

Расчет капитальных затрат на оборудование, реагенты, электроэнергию и заработные платы представлены в таблицах 5.3–5.6.

Таблица 5.3 – Расчет капитальных затрат на технологическое оборудование

№	Наименование	Цена ед., тыс. руб.	Кол-во	Стоимость, тыс. руб.	Производитель (страна)
1	Насос растворный Q = 400 м ³ /ч, Н = 50 м, (кислотостойкое исполнение)	3640	2	7280	ООО «НасосХимМаш» (Россия)
2	Колонна сорбционная (для угля) V = 26,6 м ³ ; D = 2,37 м; Н = 6 м (кислотостойкое исполнение)	4211,06	6	25266,36	Jiangxi Henghong International Mining Machinery Co., Ltd. (КНР, провинция Цзянси)
3	Насос угольный/аэролифт	400	6	2400	Завод химического машиностроения «Металлкомплект» (ПКФ «Металлкомплект», Россия)
4	Колонна сорбционная (для смолы) V = 17,7 м ³ ; D = 1,92 м; Н = 6,1 м (кислотостойкое исполнение)	3430,14	9	30871,26	Jiangxi Henghong International Mining Machinery Co., Ltd. (КНР, провинция Цзянси)
5	Насос смоляной/аэролифт	400	9	3600	Завод химического машиностроения «Металлкомплект» (ПКФ «Металлкомплект», Россия)
6	Контактный чан V = 50 м ³ (кислотостойкое исполнение)	9769,48	2	19538,96	Jiangxi Henghong International Mining Machinery Co., Ltd. (КНР, провинция Цзянси)
7	Насос растворный Q = 400 м ³ /ч; Н = 50 м (кислотостойкое исполнение)	3640	2	7280	ООО «НасосХимМаш» (Россия)
8	Насос растворный Q = 5 м ³ /ч; Н = 50 м	470	2	1316	Jiangxi Henghong International Mining Machinery Co., Ltd. (КНР, провинция Цзянси)
9	Контактный чан V = 20 м ³	1613,5	1	1613,5	ООО «НасосХимМаш» (Россия)

10	Насос растворный Q = 5 м ³ /ч; Н = 50 м	658	2	1316	ООО «НасосХимМаш» (Россия)
11	Расходный бак V = 20 м ³	832,58	1	832,58	Lianyungang Zhongfu Lianzhong Composites Group Co., Ltd. (КНР, г. Ляньюньган)
12	Насос растворный Q = 5 м ³ /ч; Н = 50 м	658	2	1316	ООО «НасосХимМаш» (Россия)
13	Расходный бак V = 50 м ³ (кислотостойкое исполнение)	6558,86	1	6558,86	Lianyungang Zhongfu Lianzhong Composites Group Co., Ltd. (КНР, г. Ляньюньган)
14	Насос химический Q = 5 м ³ /ч; Н = 50 м (кислотостойкое исполнение)	658	2	1316	Завод химического машиностроения «Металлкомплект» (ПКФ «Металлкомплект», Россия)
15	Расходный бак V = 50 м ³ (кислотостойкое исполнение)	6558,86	1	6558,86	Lianyungang Zhongfu Lianzhong Composites Group Co., Ltd. (КНР, г. Ляньюньган)
16	Насос химический Q = 5 м ³ /ч; Н = 50 м(кислотостойкое исполнение)	658	2	1316	Завод химического машиностроения «Металлкомплект» (ПКФ «Металлкомплект», Россия)
Итого				118380,38	
Прочее и неучтенное (5 % от «Итого»)				5919,02	
Монтаж оборудования (30 % от «Итого»)				35514,11	
Всего				159813,51	

Согласно расчетам, балансовая себестоимость оборудования составляет **118380,4** тыс. руб. С учетом расходов, связанных с транспортировкой и монтажом, капитальные затраты на технологическое оборудование составят **159813,5** тыс. руб.

Таблица 5.4 – Расчет потребляемой мощности

Наименование оборудования	Кол-во	Характеристики оборудования	Р*, кВт	КМВ	КТ	Кол-во дней	Кол-во, кВт/сезон
Насос растворный (подача растворов на сорбцию)	1	$Q = 400 \text{ м}^3/\text{ч}$, $H = 50 \text{ м}$	110	0,92	0,9	249	22 679
Контактный чан (подкрепление растворов)	1	$V = 50 \text{ м}^3$	7,5	0,92	0,9	249	1 546
Насос растворный (подача растворов на КВ)	1	$Q = 400 \text{ м}^3/\text{ч}$, $H = 50 \text{ м}$	110	0,92	0,9	249	22 679
Насос угольный	6	$Q = 5 \text{ м}^3/\text{ч}$, $H = 5 \text{ м}$	1,5	0,85	0,95	249	1 810
Насос смоляной	9	$Q = 5 \text{ м}^3/\text{ч}$, $H = 5 \text{ м}$	1,5	0,85	0,95	249	2 714
Контактный чан (растворение тиоцианата)	1	$V = 20 \text{ м}^3$	4	0,3	0,9	249	269
Насос растворный (перекачка раствора тиоцианата)	2	$Q = 5 \text{ м}^3/\text{ч}$; $H = 50 \text{ м}$	4	0,5	0,9	249	896
Насос химический (подача перекиси)	1	$Q = 5 \text{ м}^3/\text{ч}$; $H = 50 \text{ м}$	4	0,5	0,9	249	448
Насос химический (подача кислоты)	1	$Q = 5 \text{ м}^3/\text{ч}$; $H = 50 \text{ м}$	4	0,5	0,9	249	448
Итого							53 490
Прочее и неучтенное (5 % от Итого)							2 674
Всего							56 164
Стоимость 1 кВт/ч, руб							5
Стоимость электроэнергии, руб в сезон							280 822

*Примечание: Р– мощность; КМВ – коэффициент использования максимальной мощности; КТ – коэффициент технического использования

При стоимости электроэнергии 5 руб. за кВт·ч годовые затраты на электроэнергию составят **280 822** тыс. руб.

Таблица 5.5 – Расчет затрат на оплату труда рабочего персонала

Наименование профессии (должности)	Списочная численность, чел	Средняя зароботная плата, тыс.руб/мес	ФОТ, тыс.руб/сезон
<i>ИТР</i>			
Мастер смены	2	180	3195
Итого ИТР	2	180	3195
<i>Рабочие основные</i>			
Обходчик участка КВ	4	150	5325,0
Аппаратчик отделения сорбции	4	150	5325,0
Аппаратчик реагентного отделения	4	150	5325,0
Итого рабочие основные:	12	450	15975,0
<i>Рабочие вспомогательные</i>			
Дежурный сварщик	2	180	3195
Дежурный слесарь	2	160	2840
Дежурный электрик	2	160	2840
Итого рабочие вспомогательные	6	500	8875
Итого	20	1130	28045,0
<i>Налоговые, социальные и пенсионные отчисления (43 %)</i>			<i>12059,4</i>
ВСЕГО			40104,4

Таблица 5.6 – Расчет затрат на расходные материалы и реагенты

Наименование реагента	Формула	Удельный расход, кг/т (руды)	Стоимость, руб/т	Затраты	
				руб/т	тыс.руб/сезон
Серная кислота	H ₂ SO ₄	10,50	21000	220,5	66150,0
Роданид калия	KSCN	0,94	150000	141,3	42401,4
Перекись водорода	H ₂ O ₂	0,65	85000	55,3	16575,0
Уголь активированный	Norit RO 3515	0,19	275000	51,5	15455,0
Смола анионообменная сильноосновная	D201	0,22	315000	68,5	20544,3
ИТОГО				537,1	161125,7

Сводные технико-экономические показатели переработки одной тонны руды по приведенным капитальным и эксплуатационным затратам на предлагаемую

технологии представлены в таблице 5.7. При этом себестоимость переработки 1 т руды (S , руб/т) рассчитывалась по формуле (5.1):

$$S = \frac{C_{\text{эксп}}}{V_{\text{руды}}}, \quad (5.1)$$

где $C_{\text{эксп}}$ – суммарные эксплуатационные затраты, тыс. руб.;

$V_{\text{руды}}$ – сезонный объем перерабатываемой руды, т.

Таблица 5.7 – Сводные технико-экономические показатели

Наименование показателя	Значение показателя, тыс.руб/сезон
Производительность по руде, т/год	300000
Извлечение золота на уголь, %	91,25
Извлечение урана на ионообменную смолу, %	54,89
Эксплуатационные затраты, тыс./год	222286,6
В том числе:	
<i>Материалы и реагенты</i>	161125,7
<i>Электроэнергия</i>	280,8
<i>Заработная плата</i>	40104,4
<i>Расходы на содержание и ремонт</i>	4794,4
<i>Амортизационные отчисления</i>	15981,4
	159813,5
В том числе:	
<i>Основное оборудование</i>	118380,4
<i>Монтаж оборудования (30 % от «Основного оборудования»)</i>	35514,1
<i>Прочее (5 % от «Основного оборудования»)</i>	5919,0
Себестоимость выщелачивания 1 т руды, руб	741

По результатам выполненных расчетов можно сделать следующие выводы:

1. Суммарные эксплуатационные затраты на реализацию предлагаемой технологической схемы переработки окисленной золотоурановой руды составляют 222 286,6 тыс. руб. в сезон (включая расходы на реагенты, электроэнергию, оплату труда, содержание оборудования и амортизационные отчисления).

2. Основная доля эксплуатационных затрат приходится на расходные материалы и химические реагенты (серную кислоту, роданид калия и перекись водорода), составляя 161 125,7 тыс. руб/сезон или 72,5 % от общей суммы годовых расходов.

3. Балансовая стоимость основного технологического оборудования определена в размере 118 380,4 тыс. руб., а полные капитальные вложения с учетом доставки и монтажных работ составят 159 813,5 тыс. руб.

4. Суммарное потребление электроэнергии основным оборудованием за рабочий сезон (249 суток) составляет 56 164 кВт·ч, что при действующем тарифе соответствует затратам в размере 280,8 тыс. руб.

5. Себестоимость совместного сернокислотно-тиоцианатного выщелачивания металлов из 1 тонны окисленной золотоурановой руды по предлагаемой схеме (без учета затрат на стадии рудоподготовки, отсыпки рудного штабеля и переработки насыщенных сорбентов) составляет 741 руб.

5.3 Выводы по главе 5

Разработана принципиальная технологическая и аппаратурная схема совместного КВ золотоурановой руды сернокислыми тиоцианатными растворами. Предложенные технические решения обеспечивают одновременный перевод золота и урана в жидкую фазу в едином цикле орошения штабеля с последующей сорбцией золота на активированный уголь и урана на ионообменную смолу.

Капитальные затраты на технологическое оборудование, включая его доставку и монтаж, составляют 159813,5 тыс. руб. Суммарные эксплуатационные затраты за рабочий сезон (249 сут) определены в размере 222286,6 тыс. руб., где основная доля (72,5 %) приходится на химические реагенты и материалы — 161125,7 тыс. руб. Затраты на оплату труда персонала и электроэнергию составляют 40104,4 тыс. руб. и 280,8 тыс. руб. соответственно.

Себестоимость совместного сернокислотно-тиоцианатного выщелачивания металлов из 1 т окисленной золотоурановой руды по предлагаемой схеме составляет 741 руб. Данный показатель рассчитан без учета сопутствующих затрат на добычу, рудоподготовку и переработку насыщенных сорбентов, что подтверждает высокую прикладную эффективность разработанных решений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения диссертационной работы осуществлено физико-химическое обоснование и разработана принципиальная технологическая схема совместного кучного выщелачивания окисленной золотоурановой руды сернокислыми тиоцианатными растворами, обеспечивающая эффективный одновременный перевод золота и урана в единый продуктивный раствор с возможностью их последующего раздельного извлечения.

1. Проведенный анализ литературных данных показал, что стандартное совместное извлечение золота и урана невозможно из-за противоположных сред, необходимых для их выщелачивания: уран выщелачивается серной кислотой в кислой среде (рН 1,7–1,9), а золото в мировой практике извлекается цианидом в щелочной (рН 10–11). В качестве оптимальной альтернативы для одновременного извлечения обоих металлов в единой сернокислой системе является тиоцианат-ион. При этом уран выщелачивается серной кислотой, а золото – тиоцианатом. Показано, что условия выщелачивания золота тиоцианатом сопоставимы с параметрами выщелачивания урана и требуют поддержания рН $< 3,0$, окислительно-восстановительного потенциала на уровне 0,45–0,50 В за счет ионов Fe(III) при поддержании соотношения $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] > 1$.

2. Термодинамическими расчетами установлено, что повышение температуры смещает химическое равновесие процесса выщелачивания золота тиоцианатом в сторону образования продуктов, и при нагреве преобладающей формой становится комплекс $[\text{Au}(\text{SCN})_4]^-$. Процесс комплексообразования золота со свободными тиоцианат-ионами является наиболее термодинамически выгодным при участии свободных ионов Fe(III) и монотиоцианатного комплекса железа $[\text{FeSCN}]^{2+}$ во всем исследованном температурном диапазоне от 298 до 358 К. В то же время окислительно-восстановительные взаимодействия с высшими тиоцианатами железа термодинамически затруднены. Тем не менее, несмотря на это, форма $[\text{Fe}(\text{SCN})_4]^-$ также способна окислять золото согласно реакции (2.21).

Установлено, что при температурах выше 303–305 К в процессе тиоцианатного выщелачивания может образовываться труднорастворимый AuSCN. Образующийся продукт оказывает негативное влияние на растворение золота.

Образование AuSCN происходит в условиях выраженного недостатка окислителя и тиоцианат-ионов. Также AuSCN может быть продуктом восстановления комплексов $[\text{Au}(\text{SCN})_4]^-$ ионами Fe(II). Однако, при избытке свободных тиоцианат-ионов AuSCN может растворяться с образованием растворимых тиоцианатных комплексов $[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$ и $[\text{Au}(\text{SCN})_4]^-$.

Термодинамические расчеты подтверждают, что растворение диоксида урана в сернокислых средах протекает преимущественно при участии ионов Fe(III), которые окисляют уран до шестивалентного состояния. В то же время растворение триоксида урана в сернокислой среде реализуется без участия окислителя.

Процессы взаимодействия ионов урана и уранила с тиоцианат-ионами термодинамически менее вероятны, чем формирование сульфатов. При этом последующее взаимодействие образующихся сульфатов урана с тиоцианат-ионами термодинамически невыгодно.

3. Объектом исследования являлась окисленная золотоурановая руда одного из месторождений Российской Федерации. В исследуемой золотоурановой руде промышленный интерес представляют золото, уран является попутно извлекаемым металлом. Показано, что проба руды на 94,0 % состоит из порообразующих минералов с преобладанием кварца (39,5 %) и калиевого полевого шпата (42,0 %). По данным пробирного и химического анализа содержание золота в исследуемой пробе составляло 0,80 г/т, урана – 0,00487 %.

Рудные минералы в пробе представлены в основном вторичными образованиями железа в количестве 4,6 % и магнетитом – 0,6 %. По содержанию сульфидов проба относится к убогосульфидному типу.

По данным рационального анализа цианированием из руды извлекается 91,1 % золота. Из них на сростки с рудными и породообразующими компонентами приходится 86,1 %, а на свободный (амальгамируемый) металл – 5,0 %.

Как показали исследования, наиболее характерное содержание урана для руд изучаемого месторождения составляет около 200 г/т, что характеризует их как бедные по урану. Содержание урана в руде не зависит от степени окисленности руды. Извлечение золота из руды не имеет корреляции с содержанием урана, и зависит от степени окисления минералов железа.

Установлено, что при совместном агитационном выщелачивании золота и урана сернокислыми тиоцианатными растворами оптимальная начальная концентрация серной кислоты составляет 10–15 г/дм³; концентрация SCN⁻ – 0,5 г/дм³. Избыточные концентрации тиоцианата (более 1,5 г/дм³) приводят к восстановлению ионов Fe(III), что влечет за собой падение ОВП системы ниже 0,49 В и, как следствие, снижает эффективность выщелачивания урана и золота.

Для поддержания оптимального ОВП при выщелачивании золота и урана необходимая концентрация ионов Fe(III) в растворе должна составлять 2–3 г/дм³. Данный уровень концентрации ионов Fe(III), который может быть достигнут за счет разложения железосодержащих минералов руды сернокислыми растворами. При этом нет необходимости добавления солей железа в процесс для поддержания оптимального ОВП.

Также для поддержания необходимой концентрации ионов Fe(III) и необходимого ОВП раствора при агитационном выщелачивании на уровне 0,49–0,51 В рекомендовано использовать диоксид марганца в качестве окислителя. Использование других окислителей, в частности пероксида водорода или нитрита натрия приводит к повышенному окислению (разрушению) тиоцианата, и, как следствие снижению извлечения золота.

В результате проведенных лабораторных исследований выявлено, что оптимальной температурой для совместного выщелачивания золота и урана

является 65 °С. При данной температуре продолжительность выщелачивания золота составляет 15–30 мин, урана – около 6 ч. Полная итоговая продолжительность выщелачивания золота и урана при данной температуре составляет 6 ч. Снижение температуры выщелачивания до 45 °С значительно увеличивает продолжительность выщелачивания, а до 25 °С снижает извлечение золота. Увеличение температуры выше 65 °С приводит к повышенному окислению и расходу тиоцианата и также может снижать извлечение золота при длительном выщелачивании.

На основе проведенных исследований получен патент РФ на изобретение № 2791169 «Способ извлечения золота и урана из золотоурановых руд».

4. В результате проведенных укрупненно-лабораторных испытаний в АО «Иргиредмет» на пробе окисленной золотоурановой руды массой 180,9 кг установлено, что при совместном КВ в течение 90 сут обеспечивается извлечение золота и урана в единый продуктивный раствор на уровне 90 и 55 % соответственно.

Извлечение золота на активированный уголь и урана на ионообменную смолу в процессе укрупненно-лабораторных испытаний по совместному кучному выщелачиванию составило 90,1 и 48,8 % соответственно. Расход H_2SO_4 (с учетом закисления руды) составил 10,5 кг/т, $KSCN$ – 0,94 кг/т, H_2O_2 – 0,65 кг/т.

Показано, что емкость насыщенных углей по золоту при концентрации в растворе 0,15–0,3 мг/дм³ составляет 0,5–0,6 кг/т. Также в углях содержатся железо 2,5–5,5 кг/т и урана (до 0,9 кг/т). Для переработки насыщенных углей требуется разработка отдельной технологической схемы, что не входило в задачи исследования.

Максимальная емкость ионообменной смолы по урану для данной руды составляет 33–35 кг/т. При этом содержание железа достигает 12–15 кг/т.

Установлено, что оптимальные условия тиоцианатного выщелачивания золота обеспечиваются контролируемым изменением состава рабочих растворов.

В ходе процесса соотношение концентраций $\text{Fe}^{3+}/\text{SCN}^-$ снижается с исходных 2–3 до значений менее 0,5 (вплоть до 0,1), а пропорция массовых концентраций $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SCN}^-$ уменьшается со значений не более 20 до не более 5.

На основе проведенных исследований получен патент РФ на изобретение № 2811640 «Способ извлечения золота из руд и продуктов тиоцианатным выщелачиванием» (Приложение Д).

5. На основании выполненных укрупненно-лабораторных исследований предложена принципиальная технологическая схема по одновременному выщелачиванию золота и урана методом кучного выщелачивания и предложен перечень рекомендуемого оборудования. Проведенные расчеты показали, что себестоимость переработки 1 т окисленной золотоурановой руды по предлагаемой технологии составит 741 руб.

6. Результаты диссертационной работы внедрены в учебный процесс в ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет» при подготовке обучающихся по направлению «Металлургия» (Приложение А).

.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Плаксин, И.Н. Металлургия благородных металлов / И.Н. Плаксин. – Москва: Metallurgizdat, 1958. – 366 с.
2. Баликов, С.В. Золото: свойства, геохимические аспекты / С.В. Баликов, В.Е. Дементьев. – Иркутск: Иргиредмет, 2015. – 327 с.
3. Кононова, О.Н. Сорбционное извлечение золота из растворов и пульп. Химизм процесса, селективность, технология: монография / О.Н. Кононова, А.Г. Холмогоров, Ю.С. Кононов; Сибирский федеральный университет. – Красноярск: СФУ, 2011. – 200 с.
4. Aylmore, M.G. Alternative Lixiviants to Cyanide for Leaching Gold Ores / M.G. Aylmore // Gold Ore Processing: Project Development and Operations / ed. By M. D. Adams. – 2nd ed. – Amsterdam: Elsevier, 2016. – Chapter 27. – P. 447–484.
5. Жучков, И.А. Серосодержащие растворители благородных металлов в геохимических и металлургических процессах: монография / И.А. Жучков, Г.Г. Минеев, А.В. Аксенов. – Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2010. – 388 с.
6. Седельникова, Г.В. Обогащение и металлургическая обработка руд благородных и цветных металлов: сборник статей / ответственный редактор Г. В. Седельникова. – Москва: ЦНИГРИ, 1978. – 78 с.: ил.; 26 см. – (Труды ЦНИГРИ / Центральный научно-исследовательский геологоразведочный институт цветных и благородных металлов; вып. 139).
7. Зеленов, В.И. Методика исследования золотосодержащих руд / В.И. Зеленов. – 2-е изд., перераб. И доп. – Москва: Недра, 1978. – 302 с.
8. Лодейщиков, В.В. Методические рекомендации по типизации руд, технологическому опробованию и картированию коренных месторождений золота / В.В. Лодейщиков, А.В. Васильева. – Иркутск: Иргиредмет, 1997. – 164 с.
9. Жерин, И.И. Химия тория, урана и плутония: учебное пособие / И.И. Жерин, Г.Н. Амелина; Томский политехнический университет. – Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2010. – 147 с.

10. Тураев, Н.С. Химия и технология урана: учебное пособие для вузов / Н.С. Тураев, И.И. Жерин. – Москва: ЦНИИАТОМИНФОРМ, 2005. – 407 с.
11. Мамилов, В.А. Добыча урана методом подземного выщелачивания / В.А. Мамилов, Р.П. Петров, Г.Р. Шушания [и др.]; под редакцией В.А. Мамилова. – Москва: Атомиздат, 1980. – 248 с.
12. Guillaumont, R. Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium, and Technetium / R. Guillaumont, T. Fanghänel, J. Fuger [et al.]; [edited by R. Guillaumont et al.]. – Amsterdam: Elsevier, 2003. – Vol. 5. – 934 p. – (Chemical Thermodynamics Series).
13. Методические рекомендации по применению Классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых. Радиоактивные металлы: утверждены распоряжением Минприроды России от 05.06.2007 г. № 37-р / Федеральное государственное учреждение «Государственная комиссия по запасам полезных ископаемых» (ФГУ «ГКЗ»). – Москва: ФГУ «ГКЗ», 2007. – 68 с.
14. Машковцев, Г.А. Уран российских недр / Г.А. Машковцев, А.К. Константинов, А.К. Мигута [и др.]; под редакцией Г.А. Машковцева. – Москва: ВИМС, 2010. – 855 с.
15. Меретуков, М.А. Золото: химия для металлургов и обогатителей / М.А. Меретуков, К.С. Санакулов, А.В. Зимин, М.А. Арустамян. – Москва: Руда и Металлы, 2014. – 412 с.
16. Масленицкий, И.Н. Металлургия благородных металлов: учебник для вузов / И.Н. Масленицкий, Л.В. Чугаев, В.Ф. Борбат [и др.]; под редакцией Л.В. Чугаева. – 2-е издание, переработанное и дополненное. – Москва: Металлургия, 1987. – 432 с.
17. Минеев, Г.Г. Теория металлургических процессов: учебник для студентов вузов по направлению 150100 «Металлургия» / Г.Г. Минеев, Т.С. Минеева, И.А. Жучков, Е.В. Зелинская; под общей редакцией Г.Г. Минеева. – Иркутск:

Издательство Иркутского государственного технического университета, 2010. – 522 с.

18. Маковская, О.Ю. Теория гидрометаллургических процессов: учебное пособие / О.Ю. Маковская, О.Б. Колмачихина, В.Г. Лобанов, С.Э. Польшгалов; под редакцией О.Ю. Маковской; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина. – Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2022. – 152 с.

19. Жучков, И.А. Извлечение золота из упорных золотосодержащих руд: учебное пособие / И.А. Жучков; Иркутский государственный технический университет. – Иркутск: Издательство Иркутского государственного технического университета, 2008. – 88 с.

20. Седельникова, Г.В. Кучное выщелачивание – перспективный способ переработки техногенного золотосодержащего сырья / Г.В. Седельникова, Г.С. Крылова, Н.И. Королев [и др.] // Руды и металлы. – 2000. – № 5. – С. 63–65.

21. Дементьев, В.Е. Перспективы извлечения золота методом кучного выщелачивания в холодных климатических регионах России / В.Е. Дементьев, А.П. Татаринов, С.С. Гудков, И.И. Рязанова // Колыма. – 2000. – № 3. – С. 33–35.

22. Гудков, С.С. Разработка комплексной технологии переработки руд «Бамского» месторождения / С.С. Гудков, А.П. Татаринов, Г.В. Цыкунова [и др.] // Развитие идей И.Н. Плаксина в области обогащения полезных ископаемых и гидрометаллургии: тезисы докладов юбилейных Плаксинских чтений (Москва, 2000 г.). – Москва: Изд-во ННЦ ГП – ИГД, 2000. – С. 177–178.

23. Игнаткина, В.А. Технология обогащения золотосодержащих руд и россыпей. В 2 ч. Ч. 2. Химическое обогащение золотосодержащего сырья: учебное пособие / В.А. Игнаткина, В.А. Бочаров. – Москва: Изд. Дом МИСиС, 2011. – 261 с.

24. Патент № 2167950 Российская Федерация, МПК С22В 11/08. Способ извлечения благородных металлов: № 99119682/02: заявлено 09.09.1999:

опубликовано 27.05.2001 / Г.И. Войлошников, Н.С. Войлошникова, В.В. Барченков; заявитель и патентообладатель ОАО «Иргиредмет». – 6 с.

25. Пунишко, А.А. Разработка ионообменной технологии извлечения благородных металлов и опыт внедрения на золотодобывающих предприятиях / А.А. Пунишко, В.Е. Дементьев // Цветные металлы. – 2001. – № 5. – С. 11–14.

26. Патент № 2201983 Российская Федерация, МПК C22B 11/00. Способ извлечения золота из растворов сорбцией: № 2001119330/02: заявлено 11.07.2001: опубликовано 10.04.2003 / Ю.С. Дальнова, С.В. Ковтуненко, А.А. Иващенко [и др.]. – 6 с.

27. Мансуров, З.А. Экспериментальное исследование закономерностей электрохимической сорбции/десорбции ионов золота (III) / З.А. Мансуров, Ж.А. Супиева, М.А. Елеуов [и др.] // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2021. – Т. 27, № 2. – С. 4–13.

28. Котляр, Ю.А. Металлургия благородных металлов: в 2 книгах. Книга 1: учебник для вузов / Ю.А. Котляр, М.А. Меретуков, Л.С. Стрижко. – Москва: Руда и металлы, 2005. – 432 с.

29. Gold Ore Processing: Project Development and Operations / edited by M.D. Adams. – 2nd ed. – Amsterdam: Elsevier, 2016. – 1040 p.

30. A Review of Thiosulfate Leaching of Gold: Focus on Thiosulfate Consumption and Gold Recovery from Pregnant Solution / B.Xu, W. Kong, Q.Li, Y.Yang, T.Jiang, X.Liu // Metals. – 2017. – Vol. 7, № 6. – Art. 222 (16 p.).

31. Меретуков, М.А. Металлургия благородных металлов. Зарубежный опыт / М.А. Меретуков, А.М. Орлов. – Москва: Металлургия, 1990. – 416 с.

32. Меретуков, М.А. Золото: химия, минералогия, металлургия / М.А. Меретуков. – Москва: Руда и Металлы, 2008. – 528 с.

33. Минеев, Г.Г. Растворители золота и серебра в гидрометаллургии / Г.Г. Минеев, А.Ф. Панченко. – Москва: Металлургия, 1994. – 241 с.

34. Abbruzzese, C. Thiosulphate leaching for gold hydrometallurgy / C. Abbruzzese, P. Fornari, R. Massidda [et al.] // *Hydrometallurgy*. – 1995. – Vol. 39, № 1–3. – P. 265–276.
35. Grosse, A. C. Leaching and recovery of gold using ammoniacal thiosulfate leach liquors (a review) / A.C. Grosse, G.W. Dicoski, M.J. Shaw, P.R. Haddad // *Hydrometallurgy*. – 2003. – Vol. 69, issues 1–3. – P. 1–21.
36. Jeffrey, M.I. A kinetic study that compares the leaching of gold in the cyanide, thiosulfate, and chloride systems / M.I. Jeffrey, P.L. Breuer, W.L. Choo // *Metallurgical and Materials Transactions B*. – 2001. – Vol. 32, № 6. – P. 979–986.
37. Холмогоров, А.Г. Нецианидные растворители для извлечения золота из золотосодержащих продуктов / А.Г. Холмогоров, Г.Л. Пашков, О.Н. Кононова [и др.] // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2001. – Т. 9, № 2. – С. 293–298.
38. Navarro, P. On the use of ammoniacal/ammonium thiosulphate for gold extraction from a concentrate / P. Navarro, C. Vargas, A. Villarroel, F.J. Alguacil // *Hydrometallurgy*. – 2002. – Vol. 65, № 1. – P. 37–42.
39. Zhang, H. The adsorption of gold and copper onto ion-exchange resins from ammoniacal thiosulfate solutions / H. Zhang, D.B. Dreisinger // *Hydrometallurgy*. – 2002. – Vol. 66, issues 1–3. – P. 67–76.
40. Fleming, C.A. Recent advances in the development of an alternative to the cyanidation process: Thiosulfate leaching and resin in pulp / C.A. Fleming, J.W. McMullen, K.G. Thomas, J. Wells // *Mining, Metallurgy & Exploration*. – 2003. – Vol. 20, № 1. – P. 1–9.
41. Choi, Y. Thiosulfate processing – from lab curiosity to commercial application / Y. Choi, J. Y. Baron, Q. Wang, J. Langhans, P. Kondos // *Proceedings of the World Gold Conference 2013 (Brisbane, QLD, Australia, 26–29 September 2013)*. – Melbourne: Australasian Institute of Mining and Metallurgy, 2013. – P. 45–50.
42. Golden alternative: Non-toxic cyanide-free thiosulfate gold recovery process and pilot plant commercialization // *Commonwealth Scientific and Industrial Research*

Organisation (CSIRO): official website. – 2017. – December 11. – URL: <https://www.csiro.au/en/news/All/Articles/2017/December/Golden-alternative> (дата обращения: 12.07.2026).

43. Chen, Y. Experimental study on thiosulfate leaching of gold from a high copper gold concentrate / Y. Chen, G. Qin, G. Li [et al.] // E3S Web of Conferences. – 2021. – Vol. 271. – Art. 04001.

44. Zhang, X.M. A review of ammoniacal thiosulfate leaching of gold: An update useful for further research in non-cyanide gold lixivants / X.M. Zhang, G. Senanayake // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. – 2016. – Vol. 37, № 6. – P. 385–411.

45. Marsden, J.O. The Chemistry of Gold Extraction / J.O. Marsden, C.I. House. – 2nd ed. – Littleton: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration (SME), 2006. – 682 p.

46. Белеванцев, В.И. Тиомочевинные комплексы золота (I) в водном растворе / В. И. Белеванцев, Б.И. Пещевский, Л.Д. Цвелодуб // Журнал неорганической химии. – 1986. – Т. 31, вып. 12. – С. 3065–3068.

47. Groenewald, T. Potential applications of thiourea in the processing of gold / T. Groenewald // Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy. – 1977. – Vol. 77, № 11. – P. 217–223.

48. Li, J. A review of gold leaching in acid thiourea solutions / J. Li, J. D. Miller // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. – 2006. – Vol. 27, № 3. – P. 177–214.

49. Kononova, O.N. Sorption recovery of gold from thiosulfate solutions after leaching of products of chemical preparation of hard concentrates / O.N. Kononova, A.G. Kholmogorov, Y.S. Kononov [et al.] // Hydrometallurgy. – 2001. – Vol. 59, № 1. – P. 115–123.

50. Hagni, A.M. Mineralogical characterization of thiourea leach residues from Salsigne gold refinery, France / A.M. Hagni, R.D. Hagni // Process Mineralogy IX. – Warrendale: TMS, 1990. – P. 325–334.

51. Эйслер, М. Металлургия золота / М. Эйслер; перевод с англ. К.А. Кулибина. – Санкт-Петербург: Издание В. И. Базилевского, 1890. – XV, 502 с.
52. Hilson, G. Alternatives to cyanide in the gold mining industry: What prospects for the future / G. Hilson, A.J. Monhemius // *Journal of Cleaner Production*. – 2006. – Vol. 14, iss. 12/13. – P. 1158–1167.
53. Gökelma, M. A review on alternative gold recovery reagents to cyanide / M. Gökelma, A. Birich, S. Stopic, B. Friedrich // *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*. – 2016. – Vol. 4, № 8. – P. 8–17.
54. Aylmore, M.G. Alternative lixiviants to cyanide for leaching gold ores / M. G. Aylmore // *Advances in Gold Ore Processing* / ed. By M.D. Adams. – Amsterdam: Elsevier, 2005. – P. 501–539. (Developments in Mineral Processing; vol. 15)
55. Ahtiainen, R. Cyanide-free gold leaching in exceptionally mild chloride solutions / R. Ahtiainen, M. Lundström // *Journal of Cleaner Production*. – 2019. – Vol. 234. – P. 9–17.
56. Filmer, A.O. A Comparison of Cyanide, Thiourea and Chlorine as Lixiviants for Gold / A.O. Filmer, P.R. Lawrence, W. Hoffman // *Gold – Mining, Metallurgy and Geology: regional conference (Kalgoorlie, 1984)*. – Victoria: Australasian Institute of Mining and Metallurgy, 1984. – P. 279–287.
57. Ferron, C.J. PLATSOL treatment of the NorthMet copper-nickel – PGM bulk concentrate – pilot plant results / C.J. Ferron, C.A. Fleming, D.B. Dreisinger [et al.] // *SGS Minerals. Technical Bulletin*. – 2001. – Vol. 2001-05. – 15 p.
58. Ferron, C.J. The PLATSOL process: a viable alternative to smelting / C.J. Ferron, C.A. Fleming, P.T. O’Kane // *SGS Minerals Services Technical Paper*. – 2002. – Vol. 2002-01. – P. 1–12.
59. Cole, S. A review of the beneficiation and extractive metallurgy of the platinum-group elements, highlighting recent process innovations / S. Cole, C.J. Ferron // *SGS Minerals Services Technical Paper*. – 2002. – Vol. 2002-03. – 43 p.

60. Barbosa-Filho, O. Leaching of gold in thiocyanate solutions. Part 1: Chemistry and thermodynamics / O. Barbosa-Filho, A.J. Monhemius // Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy. Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy. – 1994. – Vol. 103. – P. C105–C110.
61. Barbosa-Filho, O. Leaching of gold in thiocyanate solutions. Part 2: Redox processes in iron(III)–thiocyanate solutions / O. Barbosa-Filho, A.J. Monhemius // Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy. Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy. – 1994. – Vol. 103. – P. C111–C117.
62. Azizitorghabeh, A. Gold Leaching from an Oxide Ore Using Thiocyanate as a Lixiviant: Process Optimization and Kinetics / A. Azizitorghabeh, H. Mahandra, J. Ramsay, A. Ghahreman // ACS Omega. – 2021. – Vol. 6, № 26. – P. 16869–16879.
63. Azizitorghabeh, A. A review of thiocyanate gold leaching – Chemistry, thermodynamics, kinetics and processing / A. Azizitorghabeh, J. Wang, J.A. Ramsay, A. Ghahreman // Minerals Engineering. – 2021. – Vol. 160.
64. Broadhurst, J.L. A thermodynamic study of the dissolution of gold in an acidic aqueous thiocyanate medium using iron(III) sulphate as an oxidant / J.L. Broadhurst, J. G.H. du Preez // Hydrometallurgy. – 1993. – Vol. 32, № 3. – P. 317–344.
65. Патент № 7559973 США, МПК C22B 11/08. Precious metal recovery using thiocyanate lixiviant: № 10/583444: заявлено 17.12.2004: опубликовано 14.07.2009 / R. Y. Wan, K. M. LeVier. – 20 p.
66. Le, G. Electrochemical dissolution behavior of gold and its main coexistent sulfide minerals in acid thiocyanate solutions / G. Le, W.-J. Li, K. Song [et al.] // Rare Metals. 2022. – Vol. 41, No. 2. – P. 254–261.
67. Патент № 7285256 США, МПК C22B 11/00. Precious metal recovery using thiocyanate lixiviant: № 10/651184: заявл. 28.08.2003: опубл. 23.10.2007 / Wan R. Y., LeVier K.M.; заявитель Newmont USA Ltd. 15 p.
68. Епифоров, А.В. Угольно-сорбционное извлечение золота из сернокислых растворов атмосферного выщелачивания золотомедного флотоконцентрата,

- содержащих тиоцианат-ион / А.В. Епифоров, А.А. Козлов, Н.В. Немчинова, А.Н. Селезнев // Цветные металлы. – 2020. – № 1. – С. 38–44.
69. Волкович, В.А. Металлургия урана и технология его соединений: курс лекций: в 3 ч. Ч.1 / В.А. Волкович, А.Л. Смирнов; [науч. ред. С.П. Распопин]. Екатеринбург: Изд-во Урал. Ун-та, 2014. – 104 с.
70. Venter, R. The evaluation of various oxidants used in acid leaching of uranium / R. Venter, M. Boylett // Proceedings Hydrometallurgy Conference 2009. – Johannesburg: The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 2009. – P. 445–455.
71. Ahmed, S.H. Sulphuric acid leaching of uranium ore using MnO_2 as an oxidizing agent / S.H. Ahmed, M.E. Sheta, G.M. Saleh [et al.] // Chemical Technology: An Indian Journal. – 2015. – Vol. 10, № 2. – P. 60–68.
72. Литвиненко, В.Г. Совершенствование процесса агитационного выщелачивания урановых руд / В.Г. Литвиненко, В.Г. Шелудченко, В.С. Филоненко // Горный журнал. – 2018. – № 7. – С. 69–72.
73. Grenthe, I. Chemical Thermodynamics. Vol. 14. Second Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium / I. Grenthe, X. Gaona, A.V. Plyasunov [et al.]; OECD Nuclear Energy Agency. – Paris: OECD Publishing, 2020. – 1572 p.
74. Голик, В.И. Опыт добычи урана выщелачиванием / В.И. Голик, В.Б. Заалишвили, Ю.И. Разоренов // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2014. – № 7. – С. 98–103.
75. Manual of Acid in Situ Leach Uranium Mining Technology / International Atomic Energy Agency. Vienna: IAEA, 2001. 284 p. (IAEA-TECDOC-1239).
76. Sole, K.C. Ion exchange in hydrometallurgical processing: an overview and selected applications / K.C. Sole, M.B. Mooiman, E. Hardwick // Separation & Purification Reviews. – 2018. – Vol. 47, No. 2. – P. 159–178.
77. Zaganianis, E.J. Ion Exchange Resins in Uranium Hydrometallurgy / E.J. Zaganianis. – Paris: Books on Demand Editions, 2009. – 200 p.

78. Нестеров, Ю.В. Иониты и ионообмен. Сорбционная технология при добыче урана и других металлов методом подземного выщелачивания / Ю.В. Нестеров. – М.: ОАО «Атомредметзолото», 2007. – 480 с.
79. Masoud, A.M. Sorption behavior of uranium from sulfate media using Purolite A400 as a strong base anion exchange resin / A.M. Masoud // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. – 2022. – Vol. 102, No. 13. – P. 3124–3146.
80. Uranium Extraction Technology / International Atomic Energy Agency. – Vienna: International Atomic Energy Agency, 1993. – 358 p. – (Technical Reports Series; № 359).
81. In Situ Leach Uranium Mining: An Overview of Operations / International Atomic Energy Agency. – Vienna: IAEA, 2016. – 76 p. (IAEA Nuclear Energy Series; № NF-T-1.4).
82. Ion Exchange Technology in the Nuclear Fuel Cycle / International Atomic Energy Agency. – Vienna: IAEA, 1986. – 248 p. (IAEA-TECDOC Series; № 365).
83. Фазлуллин, М.И. Добыча урана методом подземного выщелачивания / М.И. Фазлуллин, И.Н. Капканщиков, С.Г. Бахвалов [и др.]; под редакцией И.Н. Капканщикова, М.И. Файзуллина; Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии. – Москва: Изд-во ВНИИХТ, 2012. – 360 с.
84. Вольдман, Г. М. Теория гидрометаллургических процессов: учебное пособие для вузов / Г.М. Вольдман, А.Н. Зеликман. – 4-е изд., перераб. и доп. – Москва: Интермет Инжиниринг, 2003. – 462 с.
85. Lloyd, P. J. D. The flotation of gold, uranium, and pyrite from Witwatersrand ores / P. J. D. Lloyd // Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy. – 1981. – Vol. 81, № 2. – P. 41–47.
86. Innovations in Gold and Silver Recovery. Phase IV / Randol International Ltd. Golden, Colorado: Randol International Ltd, 1992. – Vol. 8. – Chapt. 15–17. – P. A.1–A.40.

87. Лодейщиков, В.В. Золотоизвлекающие фабрики мира. Аналитический обзор. Т. 2 / В.В. Лодейщиков; ОАО «Иргиредмет». – Иркутск: ОАО «Иргиредмет», 2005. – 447 с.
88. Лодейщиков, В.В. Комплексное использование золотоурановых руд / В. В. Лодейщиков // Золотодобыча. – 2010. – № 135 (февр.). – С. 22–25.
89. Молоков, П.Б. Разработка технологии совместного извлечения урана, золота и редкоземельных металлов из комплексных руд / П.Б. Молоков, А.С. Буйновский, Ю.Н. Макасеев, Д.Р. Арутюнян // Ядерная энергетика: технология, безопасность, экология, экономика, управление : сборник научных трудов I Всероссийской научно-практической конференции молодых атомщиков Сибири (Томск, 19–25 сентября 2010 г.) / Национальный исследовательский Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во ТПУ, 2010. – С. 221–222.
90. Fleming, C.A. A process for the simultaneous recovery of gold and uranium from South African ores / C.A. Fleming // Gold 100: proceedings of the international conference on gold. Vol. 2: Extractive metallurgy of gold. – Johannesburg: South African Institute of Mining and Metallurgy, 1986. – P. 301–319.
91. Ширяева, В.В. Разработка технологического режима извлечения золота из комплексных золотоурановых руд с использованием комплексных роданидных растворов методом кучного выщелачивания / В.В. Ширяева // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2012. – № 5. – С. 403–412.
92. Nicol, M.J. The Anodic Behaviour of Gold. Part I – Oxidation in Acidic Solutions / M.J. Nicol // Gold Bulletin. – 1980. – Vol. 13, № 2. – P. 46–55.
93. База данных «Стандартные потенциалы электродных процессов». Раздел: Золото / Институт химии и химической технологии СО РАН, Сибирский федеральный университет; разработчики: Г.Л. Пашков, В.И. Кузьмин [и др.]. – Красноярск: ИХХТ СО РАН, 2005–2026.

94. Морозов, И.В. Окислительно-восстановительные процессы: учебное пособие / И.В. Морозов, А.И. Болталин, Е.В. Карпова. – Москва: Издательство Московского университета, 2003. – 79 с.
95. Barbosa-Filho, O. Leaching of gold in thiocyanate solutions – Part 3: rates and mechanism of gold dissolution / O. Barbosa-Filho, A.J. Monhemius // Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy. Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy. – 1994. – Vol. 103 (May–Aug.). – P. C117–C125.
96. Barbosa-Filho, O. Thermochemistry of thiocyanate systems for leaching gold and silver ores / O. Barbosa-Filho, A.J. Monhemius // Precious Metals '89: proceedings of the international symposium (Las Vegas, 27 February – 2 March 1989). – Warrendale: TMS, 1989. – P. 307–339.
97. Cohen, E.R. Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry (IUPAC Green Book) / E.R. Cohen, T. Cvitaš, J.G. Frey [et al.]. – 3rd ed. – Cambridge: RSC Publishing, 2007. – 234 p.
98. Sole, K.C. Solvent Extraction and Ion Exchange Applications in Africa's Resurging Uranium Industry: A Review / K.C. Sole, P.M. Cole, A.M. Feather, M.H. Kotze // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 2011. – Vol. 29, № 5-6. – P. 868–899.
99. Grenthe, I. Chemical Thermodynamics of Uranium / I. Grenthe, J. Fuger, R.J.M. Konings [et al.]; edited by H. Wanner, I. Forest; Nuclear Energy Agency, Organisation for Economic Co-operation and Development. – (Facsimile reprint of the 1992 edition). – Paris: OECD, 2004. – 735 p. – (NEA Thermochemical Data Base Project).
100. Lemire, R.J. Chemical Thermodynamics of Iron / R.J. Lemire, U. Berner, C. Musikas [et al.]; OECD Nuclear Energy Agency. – Issy-les-Moulineaux : OECD Nuclear Energy Agency, 2013. – Vol. 13a, part. 1. – 1126 p.
101. Шипнигов, А.А. Термодинамическая оценка процесса одновременного выщелачивания золота и урана сернокислыми тиоцианатными растворами / А.А. Шипнигов, А.В. Елифоров, Т.С. Минеева // iPolytech Journal. – 2026. – Т. 30, № 3. – С. 559–572.

102. Shipnigov, A.A. Combined recovery of gold and uranium from gold-uranium ores / A.A. Shipnigov, R.M. Sobennikov, A.V. Epiforov // Proceedings of 10th World Gold Conference (Shenyang, 4–7 September 2023). – Shenyang, 2023. – P. 783–791.
103. Шипнигов, А.А. Исследование динамики выщелачивания золота и урана сернокислыми тиоцианатными растворами / А.А. Шипнигов, А.В. Епифоров, Р.М. Собенников // Современные проблемы комплексной и глубокой переработки сырья природного и техногенного происхождения (Плаксинские чтения – 2022): материалы Междунар. конф. (Владивосток, 4–7 октября 2022 г.). – Владивосток: Изд-во ДВФУ, 2022. – С. 329–332.
104. Шипнигов, А.А. Определение оптимальных параметров извлечения золота из золотоурановой руды сернокислыми тиоцианатными растворами / А.А. Шипнигов, А.В. Епифоров, Р.М. Собенников // Металлургия цветных, редких и благородных металлов: сборник докладов XV Международной конференции имени члена-корреспондента РАН Геннадия Леонидовича Пашкова (Красноярск, 6–8 сентября 2022 г.). – Красноярск: Научно-инновационный центр, 2022. – С. 223–230.
105. Шипнигов, А.А. Тиоцианат, как наиболее перспективный заменитель цианида в металлургии золота / А.А. Шипнигов, А.В. Епифоров, Р.М. Собенников // Современные проблемы комплексной и глубокой переработки природного и нетрадиционного минерального сырья (Плаксинские чтения — 2023): материалы Международной конференции (Москва, 2–5 октября 2023 г.). – Москва: Спутник +, 2023. – С. 386–389.
106. Мигута, А.К. Состав и парагенетические минеральные ассоциации урановых руд Эльконского района (Алданский щит, Россия) / А.К. Мигута // Геология рудных месторождений. – 1997. – Т. 39, № 4. – С. 323–343.
107. Зеленов, В.И. Методика исследования золото- и серебросодержащих руд / В.И. Зеленов. – 3-е изд., перераб. и доп. – Москва: Недра, 1989. – 302 с.
108. Шипнигов, А.А. Способ извлечения золота и урана из золотоурановых руд: патент 2791169 Российская Федерация: МПК C22B 60/02 (2006.01), C22B 11/00

(2006.01), С22В 3/06 (2006.01) / А.А. Шипнигов, Е.Д. Мусин, А.В. Епифоров; заявитель и патентообладатель АО «Иргиредмет». – № 2021118974; заявл. 28.06.2021; опубл. 03.03.2023, Бюл. № 7. – 10 с.

109. Шипнигов, А.А. Пилотные испытания технологии кучного выщелачивания золота и урана из бедной окисленной золотоурановой руды / А.А. Шипнигов, Р.М. Собенников // Наука и инновации – современные концепции: сборник научных статей по итогам Международного научного форума (Москва, 8 октября 2021 г.). – Москва: Инфинити, 2021. – С. 97–103.

110. Шипнигов, А.А. Кучное выщелачивание окисленных золотоурановых руд / А.А. Шипнигов, Р.М. Собенников, А.В. Епифоров, Е.Д. Мусин // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья: материалы XXVII Междунар. науч.-технич. конф. (Екатеринбург, 7–8 апреля 2022 г.). – Екатеринбург: Изд-во ИП Русских А.В., 2022. – С. 190–194.

111. Шипнигов, А.А. Лабораторные исследования технологии кучного выщелачивания золотоурановых руд / А.А. Шипнигов, Р.М. Собенников, А.В. Епифоров, Е.Д. Мусин // Минерально-сырьевая база алмазов, благородных и цветных металлов – от прогноза к добыче: сборник тезисов докладов [Всерос. научн.-практич. конф.] (Москва, 10–12 апреля 2022 г.). – Москва: Изд-во ЦНИГРИ, 2022. – С. 229–233.

112. Шипнигов, А.А. Кучное выщелачивание золота и урана из окисленной золотоурановой руды / А.А. Шипнигов, Р.М. Собенников, А.В. Епифоров [и др.] // Рациональное освоение недр. – 2022. – № 2. – С. 66–71.

113. Епифоров, А.В. Пути решения проблемы совместного извлечения золота и урана из бедных комплексных руд / А.В. Епифоров, Т.С. Минеева, Р.М. Собенников, А.А. Шипнигов // Молодежный вестник ИрГТУ. – 2021. – Т. 11, № 2. – С. 29–33.

114. Лурье, Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю.Ю. Лурье. – Москва: Химия, 1984. – С. 447.

115. T Li, J. Thiocyanate hydrometallurgy for the recovery of gold. Part I: Chemical and thermodynamic considerations / J. Li, M.S. Safarzadeh, M.S. Moats [et al.] // Hydrometallurgy. – 2012. – Vol. 113/114. – P. 1–9.
116. Riveros, P.A. The decomposition of thiocyanate in acidic solutions by hydrogen peroxide / P.A. Riveros // Hydrometallurgy. – 2013. – Vol. 133. – P. 132–136.
117. Способ извлечения золота и урана из золотоурановых руд: патент 2791169 Российская Федерация, МПК C22B 60/02, C22B 11/00, C22B 3/06 / А.А. Шипнигов, Е.Д. Мусин, А.В. Епифоров; патентообладатель АО «Иркутский научно-исследовательский институт благородных и редких металлов и алмазов» (АО «Иргиредмет»). – № 2021118974; заявлено 28.06.2021; опубликовано 03.03.2023, Бюл. № 7. – 7 с.
118. Шипнигов, А.А. Кучное сернокислотно-тиоцианатное выщелачивание золота и урана / А.А. Шипнигов, Р.М. Собенников, А.В. Епифоров [и др.] // iPolytech Journal. – 2023. – Т. 27, № 4. – С. 821–828.
119. Иванов, В.М. Экономика, организация и планирование производства на промышленном предприятии: методические указания / В.М. Иванов, А.В. Новиков. – Нижний Новгород: ВГАВТ, 1998. – 52 с.
120. Дергачев, А.Л. Финансово-экономическая оценка минеральных месторождений: учебник / А.Л. Дергачев, Дж. Хилл, Л.Д. Казаченко; под редакцией В.И. Старостина. – Москва: Издательство Московского университета, 2000. – 176 с.

Приложение А – Акт внедрения в учебный процесс

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе

ФГБОУ ВО

«Иркутский национальный исследовательский
технический университет»

В.В. Смирнов

«04» 09 2026 г.



AKT

внедрения

Настоящий акт составлен в том, что результаты диссертационной работы аспиранта Шипнигова Антона Андреевича используются в учебном процессе ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет» при подготовке обучающихся по направлению «Металлургия»:

– разработанная методика для расчета изменения энергии Гиббса реакций методом термодинамических циклов используются при проведении практических занятий по дисциплине «Теория гидрометаллургических процессов» (для бакалавров 22.03.02);

– включены в курс лекций по дисциплине «Металлургия благородных металлов» (для бакалавров 22.03.02), «Прогрессивные технологии производства благородных металлов» (для магистров 22.04.02).

Начальник управления научной деятельности,  - Е.Ю. Панасенкова
к.т.н.

Заведующий кафедрой металлургии цветных металлов, д.т.н., профессор

Н.В. Немчинова

Аспирант кафедры металлургии цветных металлов

А.А. Шипнигов

Приложение Б – Патент на изобретение №2791169

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2791169

СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА И УРАНА ИЗ
ЗОЛОТОУРАНОВЫХ РУД

Патентообладатель: *Акционерное общество "Иркутский научно-исследовательский институт благородных и редких металлов и алмазов" (АО "Иргиредмет") (RU)*

Авторы: *Шипнигов Антон Андреевич (RU), Мусин Евгений Дмитриевич (RU), Епифоров Александр Владимирович (RU)*

Заявка № 2021118974

Приоритет изобретения 28 июня 2021 г.

Дата государственной регистрации

в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 03 марта 2023 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 28 июня 2041 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов



Приложение В – Акт укрупненно-лабораторных испытаний

УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
АО «Иргиредмет»
Е.Ю. Печенин
«___» _____ 2026 г.

АКТ

лабораторно-укрупненных испытаний

Настоящий акт составлен о том, что в лаборатории металлургии АО «Иргиредмет» Шипниговым Антоном Андреевичем были проведены лабораторно-укрупненные испытания в рамках работы по поисковой тематике на тему «Исследование и разработка технологии совместного кучного выщелачивания золота и урана из окисленных руд сернокислотными тиоцианатными растворами». Результаты проведенных исследований отражены в диссертационной работе, представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по научной специальности 2.6.2 Металлургия черных, цветных и редких металлов. Результаты представляют научно-практический интерес в области переработки золотоурановых руд:

- разработаны технологические решения для процесса кучного выщелачивания позволяющие переводить золото и уран в единый продуктивный раствор;
- установлен механизм образования комплексов золота (I) и (III) и механизм потерь золота в виде AuSCN в интервале температур от 298 до 358 К;
- предложен и экспериментально обоснован способ тиоцианатного выщелачивания золота в динамическом режиме, обеспечивающий разрушение пассивирующих пленок AuSCN ;

Разработанные технические решения позволяют повысить извлечение золота и урана из комплексной руды до 90% и 50% соответственно. Данная технология рекомендована к внедрению на действующем производстве.

Заместитель генерального директора
по научной работе, к.т.н.



Е.Д. Мусин

Аспирант ИРНИТУ



А.А. Шипнигов

Приложение Г – Сертификат ионообменной смолы

HEBI HIGER CHEMICAL TECHNOLOGY CO.,LTD

HIGER[®] Certificate Of
Analysis

(检验报告)

Product (名称)	D201
Test Result	
Moisture (含水量) %	51.91
Mass complete exchange capacity (质量全交换容量) mmol/ml	3.65
Total bulk exchange capacity (体积全交换容量) mmol/ml	1.16
Bulk density (湿视密度) g/ml	0.66
Sphericity after osmotic-attrition (渗磨圆球率) %	97.30
Particle size (粒度范围)	0.8-1.4

Analyzer: Li Yan

Checker: Li Junhong

检验员: 李炎

复核: 李军红

образец смолы - COA(201),

Date 日期: 2020, 12, 09

Приложение Д – Патент на изобретение №2811640

