

**ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА
ОТВАЛЬНЫХ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ ХВОСТОВ****Л.М. Каримова, И.В. Терентьева, Т.О. Олейникова, А.А. Магаз**

Люция Монировна Каримова (ORCID 0000-0001-6205-6585)*, Ирина Владимировна Терентьева (ORCID 0000-0001-7594-942), Татьяна Ованесовна Олейникова (ORCID 0009-0009-0511-0720), Адилет Ардакбекулы Магаз (ORCID 0009-0009-7447-6515)

ТОО «КазГидроМедь», ул. Московская, 4, Караганда, Республика Казахстан, 100000

E-mail: l.karimova@kazgidromed.kz*, i.terentyeva@kazgidromed.kz

Проведены исследования по выщелачиванию серебра с использованием реагента Jip Chan и цианида натрия. В качестве объекта для исследований использовали отвальные медные хвосты с содержанием серебра 1,72 г/т, и по фазовому анализу меди проба на 79,79% представлена сульфидными минералами, на 20,21% - окисленными. Основной рудный минерал пробы составляет магнетит; редковстречаемые минералы – пирит, халькопирит, гидроокислы железа, гематит, халькозин+дигенит, ковеллин, рутил, ильменит, борнит, пирротин, сфалерит, малахит, азурит, молибденит; единичные минералы – самородная медь. Изучено влияние концентрации цианида натрия и реагента Jip Chan, продолжительности выщелачивания, крупности пробы, температуры на извлечение серебра из пробы хвостов с использованием математического метода планирования эксперимента. Построены частные зависимости извлечения серебра в раствор, на основе которых получено обобщенное уравнение. Результаты сравнительных исследований по извлечению серебра из отвальных хвостов растворами реагента Jip Chan и цианида натрия в сопоставимых концентрациях (удельный расход составляет 0,9 кг/т хвостов), находятся практически на одном уровне. Указанное позволяет рассматривать Jip Chan как экологически чистую альтернативу выщелачивающего реагента вместо традиционного цианида натрия. Определена величина кажущейся энергии активации при извлечении серебра в раствор, которая составила для цианида натрия 2,42 кДж/моль и Jip Chan 3,26 кДж/моль, что характерно для лимитирования процесса внешней газофазной диффузией. Проведены исследования по десорбции серебра с извлечением из насыщенного ионита в десорбат на 98,5%. В результате электролитического осаждения получен катодный осадок сульфида серебра с извлечением 97,5%.

Ключевые слова: отвальные хвосты, выщелачивание, серебро, извлечение, скорость процесса, десорбция, электролиз

Для цитирования:

Каримова Л.М., Терентьева И.В., Олейникова Т.О., Магаз А.А. Гидрометаллургическая переработка отвальных серебряносодержащих хвостов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 12. С. 101–110. DOI: 10.6060/ivkkt.20236612.6858.

For citation:

Karimova L.M., Terentyeva I.V., Oleinikova T.O., Magaz A.A. Research on hydrometallurgical processing of dump silver-containing tailings. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 12. P. 101–110. DOI: 10.6060/ivkkt.20236612.6858.

RESEARCH ON HYDROMETALLURGICAL PROCESSING OF DUMP SILVER-CONTAINING TAILINGS

L.M. Karimova, I.V. Terentyeva, T.O. Oleinikova, A.A. Magaz

Lyutsiya M. Karimova (ORCID 0000-0001-6205-6585) *, Irina V. Terentyeva (ORCID 0000-0001-7594-942), Tatyana O. Oleinikova (ORCID 0009-0009-0511-0720), Adilet A. Magaz (ORCID 0009-0009-7447-6515)

KazHydroMed LLP, Moskovskaya st., 4, Karaganda, 100000, Kazakhstan

E-mail: l.karimova@kazgidromed.kz*, i.terentyeva@kazgidromed.kz

Silver leaching studies have been carried out using the Jin Chan reagent and sodium cyanide. Waste copper tailings with a silver content of 1.72 g/t were used as an object for research, and according to the phase analysis of copper, the sample is 79.79% represented by sulfide minerals, 20.21% - oxidized. The main ore mineral of the sample is magnetite; rare minerals - pyrite, chalcopryite, iron hydroxides, hematite, chalcocite + digenite, covellite, rutile, ilmenite, bornite, pyrrhotite, sphalerite, malachite, azurite, molybdenite; single minerals - native copper. The effect of sodium cyanide concentration and Jin Chan reagent, leaching time, sample size, and temperature on the recovery of silver from a tailings sample was studied using the mathematical method of experiment planning. Particular dependences of the extraction of silver into solution are constructed on the basis of which a generalized equation is obtained. The results of comparative studies on the extraction of silver from waste tailings with solutions of the Jin Chan reagent and sodium cyanide in comparable concentrations (specific consumption is 0.9 kg/t of tailings) are practically on the same level. This allows us to consider Jin Chan as an environmentally friendly alternative to the leaching agent instead of the traditional sodium cyanide. The magnitude of the apparent activation energy during the extraction of silver into solution was determined, which was 2.42 kJ/mol for sodium cyanide and 3.26 kJ/mol for Jin Chan, which is typical for limiting the process by external gas-phase diffusion. Studies have been carried out on the desorption of silver with the extraction from a saturated ion exchanger into a desorbate by 98.5%. As a result of electrolytic deposition, a cathode deposit of silver sulfide was obtained with a recovery of 97.5%.

Key words: tailings, leaching, silver, recovery, process rate, desorption, electrolysis

ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее распространенных способов извлечения золота из руд на сегодняшний день является цианистое выщелачивание. Значительную роль цианирование играет и в технологии производства серебра из собственно серебряных и комплексных золото-серебряных руд. Так, в [1] проведены исследования по извлечению серебра методом перколяционного выщелачивания на окомкованной пробе лежалых хвостов с органическим связующим реагентом Alcotac® СВ6. Однако, во всем мире продолжают работы по изучению возможностей замены цианидов другими альтернативными растворителями. Наиболее известны растворители: тиомочевина, тиосульфаты натрия и аммония, галоиды (хлор, бром, йод) [2-13]. На протяжении нескольких десятков лет проводятся исследования по изучению и технологической оценке альтернативных растворителей в сопоставлении с цианидами [1-3].

Поиск нового метода, который может эффективно, быстро, легко, чисто и экономично выщелачивать золото и серебро, стал проблемой и целью в горнодобывающей и металлургической сферах, в которых поиск нового выщелачивающего средства вместо высокотоксичного цианида оказался важной областью исследований [12-15].

Реагент «Jin Chan» рекомендуемый в [16, 17], является экологически чистым выщелачивающим средством, которое в настоящее время используется на металлургических и рудничных предприятиях. В условиях, когда процесс выщелачивания золота и оборудование остаются неизменными, этот препарат, как описано в [16], обладает как преимуществами цианида натрия, так и безопасностью для окружающей среды. Реагент представляет собой химическую смесь, состоящую из натриевой соли, полимеризованного цианамида натрия, щелочного тиокарбамида и стабилизатора. Он изготовлен из обычных химических материалов, таких как мочевины, каустическая сода, карбо-

нат натрия и сульфид натрия, смешанных с подходящим катализатором [16].

В целях разработки промышленной безопасной технологии выщелачивания серебра с помощью выщелачивающего препарата, вместо традиционного цианирования, был использован реагент Jin Chan («Цзинь Чань») и изучены факторы, влияющие на процесс выщелачивания.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для проведения исследований по выщелачиванию использовали пробу лежалых хвостов обогащения из техногенных минеральных образований хвостохранилища Балхашской обогатительной фабрики (Республика Казахстан). Химический состав пробы лежалых хвостов представлен в табл. 1. Результаты ситового анализа пробы хвостов, приведены в табл. 2.

Содержание основных ценных компонентов составило: меди – 0,282%, серебра – 1,72 г/т.

Наибольший выход 65,09% имеют классы -0,5+0,1 мм. Содержание шламов крупностью -0,045+0 мм составило 16,14%, а готового класса по - 0,071 мм - 24,32%.

Содержание меди по классам крупности -1+0,045 мм изменяется в пределах 0,22% - 0,30%, и только в шламовом классе увеличивается до 0,41%.

По различным классам крупности выполнен фазовый анализ меди пробы. Результаты представлены в табл. 3.

Проба на 79,79% представлена сульфидными минералами, на 20,21% – окисленными. Окисленные минералы распределены неравномерно, с максимальным содержанием – 6,95%, в шламовом классе крупности -0,045+0 мм, что составляет 34,4% всех окисленных минералов.

Таблица 1

Химический состав пробы
Table 1. Chemical composition of the sample

Содержание компонентов, %		Содержание компонентов, %	
Cu	0,282	Au, г/т	0,1
Fe	9,40	As	0,00141
Zn	0,445	Mo	0,009117
Pb	0,099	Ag, г/т	1,72
Al	4,85	Sb	н.о.
S	0,923	Se	н.о.
P	0,021	Te	0,000983
Si	25,74	Cd	0,000396

Таблица 2

Результаты ситового анализа
Table 2. Results of sieve analysis

Наименование продуктов	Выход, %	Содержание, %					Распределение, %				
		Cu	Fe	S	Au, г/т	Ag, г/т	Cu	Fe	S	Au	Ag
-1+0,5	3,58	0,30	7,643	0,99	0,10	1,89	3,85	2,91	3,85	3,70	3,93
-0,5+0,2	30,57	0,28	8,42	0,81	0,10	1,81	30,70	27,39	26,92	31,63	32,16
-0,2+0,1	34,53	0,24	10,26	0,96	0,09	1,62	29,72	37,70	36,04	32,15	32,51
-0,1+0,071	7,00	0,22	11,29	1,02	0,09	1,48	5,53	8,42	7,77	6,52	6,03
-0,071+0,045	8,18	0,22	10,83	1,28	0,09	1,47	6,45	9,42	11,38	7,62	6,99
-0,045+0	16,14	0,41	8,23	0,80	0,11	1,96	23,74	14,15	14,04	18,37	18,39
Исходная проба	100,0	0,28	9,40	0,92	0,10	1,72	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Таблица 3

Фазовый анализ меди по классам крупности
Table 3. Phase analysis of copper by size class

Класс, мм	Выход, %	Содержание Cu, %					Распределение Cu, %				
		всего	сульф. минералы	окисленные минералы			всего	сульф. минералы	окисленные минералы		
				всего	в т.ч.				всего	в т.ч.	
					малахит	хризолла					малахит
-1+0,5	3,58	0,30	0,25	0,05	0,03	0,02	3,85	3,21	0,64	0,35	0,30
-0,5+0,2	30,57	0,28	0,24	0,04	0,02	0,02	30,70	26,32	4,39	2,19	2,19
-0,2+0,1	34,53	0,24	0,19	0,05	0,03	0,02	29,72	23,53	6,19	3,72	2,48
-0,1+0,071	7,00	0,22	0,18	0,04	0,02	0,02	5,53	4,57	0,95	0,45	0,50
-0,071+0,045	8,18	0,22	0,18	0,04	0,02	0,02	6,45	5,37	1,09	0,50	0,59
-0,045+0	16,14	0,41	0,29	0,12	0,06	0,06	23,74	16,79	6,95	3,47	3,47
Исходная проба хвостов	100,0	0,28	0,22	0,06	0,03	0,03	100,0	79,79	20,21	10,68	9,53

Минералогический анализ пробы брикетированного препарата проведен на микроскопе OLYMPUS BX 53 с видеокамерой SIMAGIS XS-3CU и программным обеспечением для анализа изображений Минерал С7 [1]. Основной рудный минерал пробы – магнетит; редковстречаемые минералы – пирит, халькопирит, гидроокислы железа, гематит, халькозин+дигенит, ковеллин, рутил, ильменит, борнит, пирротин, сфалерит, малахит, азурит, молибденит; единичные минералы – самородная медь.

Магнетит (3,8% от общей массы) – встречается преимущественно в сростках и в виде микровключений в нерудных минералах, значительно реже образует свободные зерна и их обломки. Размерность магнетита составляет от единиц микрон до 0,15 мм (рис. 1 а, в). Свободный магнетит, в основном, рассредоточен в виде угловатых или изометричных (идиоморфных, гипидиоморфных) выделений, почти всегда сильно трещиноватых, в различной степени выщелоченных, участками подверженных коррозионному замещению гематитом (рис. 1 б).

Спорадически отмечены редкие сростания магнетита с халькопиритом, пиритом, самородной медью.

Гидроокислы железа (0,4%) – гетит и гидрогетит встречаются в виде редких пористых агрегатов 0,01-0,23 мм, в основном, в свободном состоянии, реже в сростках с нерудными минералами, иногда в виде коррозионных структур замещения магнетита или пирита.

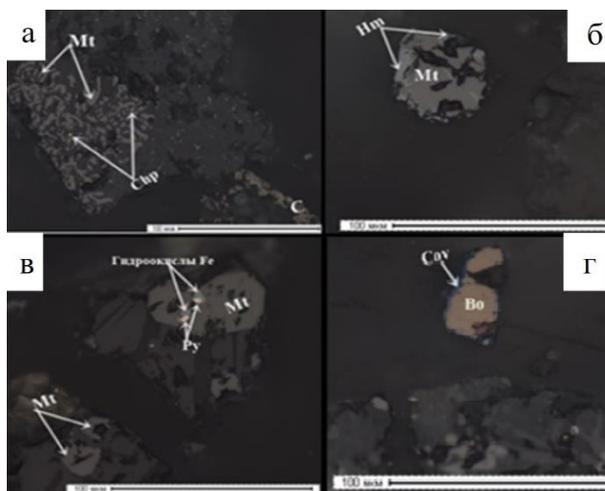


Рис. 1. Выделения магнетита, борнит, замещенный по контуру ковеллином. Увел. 500. а – включения магнетита, увел. 200; б – замещение магнетита гематитом; в – включения зерен пирита и гематита в магнетите; г – борнит в виде зерен. Mt – магнетит, Chp – халькопирит, Hm – гематит, Py – пирит
 Fig. 1. Allocations of magnetite, bornite, replaced along the contour by covellite. Magnification is 500. а – inclusions of magnetite, taken away. 200; б – replacement of magnetite by hematite; в - inclusions of pyrite and hematite grains in magnetite; г - bornite in the form of grains. Mt is magnetite, Chp is chalcopyrite, Hm is hematite, Py is pyrite

Гематит (0,4%) образует коррозионные структуры по магнетиту с образованием псевдоморфоз мартита. Реже встречается в виде точечных или неправильных форм образований, размером 0,001-0,05 мм.

Халькозин, дигенит, ковеллин – находятся в тесном взаимопрорастании друг с другом, попеременно замещая борнит или халькопирит. Самостоятельные зерна редки, преимущественное нахождение в виде включений в нерудных компонентах. Отмечен единичный сферолитоподобный агрегат дигенита в виде тонких дендритообразных кристаллов, радиальнолучистой структуры, по периферии замещенный ковеллином. Размерность вторичных минералов меди от единиц микрон до 0,1 мм.

Борнит встречен в виде зерен и обломков в сростании с нерудными минералами, редко в свободном состоянии. Часто замещается вторичными сульфидами (рис. 1г). Размерность борнита 0,001-0,055 мм.

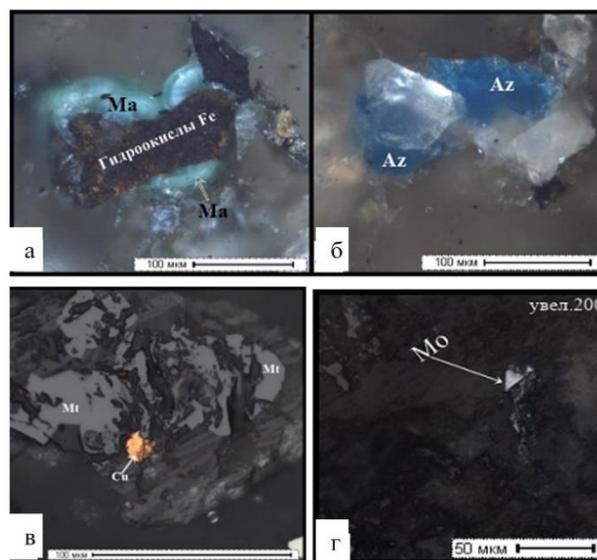


Рис. 2. Выделения малахита и азурита, самородной меди и молибденита. Mt – магнетит, Cu – самородная медь; Mo – молибденит; Ma – малахит, Az - азурит

Fig. 2. Allocations of malachite and azurite, native copper and molybdenite. Mt is magnetite, Cu is native copper; Mo – molybdenite Ma - malachite, Az – azurite

Малахит, азурит (0,1%) – визуализируются крайне редко по границам нерудных обломков или в ассоциации с гидроокислами железа, в виде агрегатов с тонковолокнистой или коллоидной структурой размером до 0,12 мм, (рис. 2а).

Самородная медь отмечена в виде немногочисленных включений, в тесной ассоциации с магнетитом (рис. 2в). Форма зерен округлая, изометричная, редко неправильная. Размерность 0,001-0,012 мм.

Молибденит оптически визуализирован в виде единичного тонкочешуйчатого агрегата размером 0,02 мм, в сростании с нерудным минералом (рис. 2г).

Суммарная рудная минерализация составляет 7,618% от общей массы пробы хвостов, при этом целевые компоненты – минералы меди составляют только 0,624% от общей массы, или 8,19% от общей рудной минерализации; 17,15% составляют окисленные минералы; 82,85% – сульфидные минералы (первичные (халькопирит) – 80,13%, вторичные – 2,72%).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как показали минералогические исследования, в пробе присутствуют цветные металлы, которые образуют цианистые комплексы и, как следствие, повышают расход цианида натрия в процессе выщелачивания серебра. В связи с этим возникает необходимость предварительного удаления этих компонентов из пробы хвостов, что достигается обработкой раствором серной кислоты [1]. Принципиальная схема выщелачивания приведена на рис. 3.

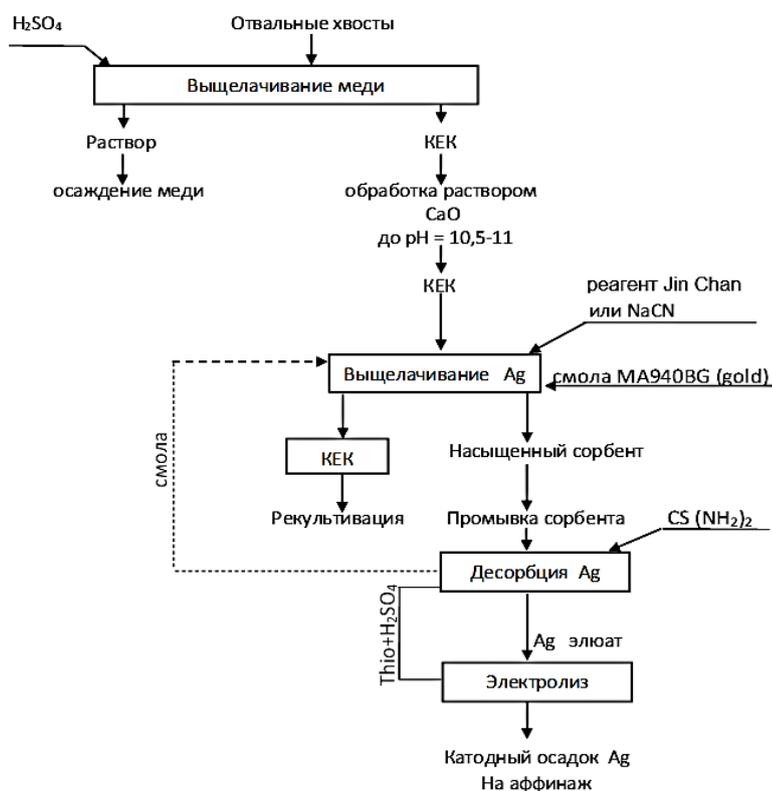


Рис. 3. Принципиальная схема выщелачивания
Fig. 3. Schematic diagram of leaching

Тесты по изучению влияния концентрации серной кислоты на извлечение меди в раствор проводили в интервале от 5,0 до 50,0 г/дм³ при комнатной температуре (20 °С), продолжительности выщелачивания 24 ч и отношении Ж:Т = 3:1.

Из полученных данных следует, что при изменении начальной концентрации серной кислоты в интервале от 5,0 до 20,0 г/дм³, извлечение меди в раствор увеличивается с 14,86 до 41,08%, и далее практически не меняется.

В результате экспериментов определена оптимальная начальная концентрация серной кислоты – 20,0 г/дм³, при этом извлечение меди в раствор составило – 41,08%. Удельный расход серной кислоты составил 29,1 кг/т хвостов. В этих условиях содержание основных компонентов составило: Cu – 0,176%; Fe – 9,5%; Zn – 0,38%; Ag – 1,7 г/т.

После обработки отвальных хвостов при оптимальных условиях раствором серной кислоты пробу использовали для сравнительных исследований по агитационному выщелачиванию с цианидом натрия и реагентом Jin Chan.

Планирование экспериментов для последовательного изучения действующих факторов проводили методом [18-20]. Изучали влияние концен-

трации цианида натрия и реагента Jin Chan в интервале от 0,5-5,0 г/л; продолжительности выщелачивания (τ) - от 5 до 24 ч; температуры раствора t – от 20 до 50 °С; крупности пробы в интервале от 16,1 до 72% класса - 0,045+0 мм на извлечение серебра из пробы хвостов. Центральный эксперимент соответствовал следующим условиям: масса пробы – 50 г; t – 20 °С, C_{NaCN} , Jin Chan – 2,5 г/дм³; крупность пробы 16,1% класса - 0,045+0 мм. Точечные графики с аппроксимацией частных зависимостей представлены на рис. 4.

В процессе выщелачивания осуществлялся контроль концентрации цианида натрия и pH среды, при необходимости производилось добавление реагента. По окончании выщелачивания раствор и кек анализировали на содержание основных элементов.

Для изучения тонины помола, которая способствует вскрытию серебра практически из всех минеральных ассоциаций (сульфиды, оксиды, силикаты) [17], пробу измельчали в шаровой мельнице марки МШЛ-1, с объемом барабана 1л. Выход класса - 0,045+0 мм составил 16,1% за 3 мин и за 5 мин – 72,0%.

При цианировании золото и серебро окисляются кислородом воздуха до Me^{+1} и переходят в раствор в виде анионов $[Me(CN)_2]^-$. В общем виде химизм процесса описывается реакцией [2]:



Результаты (рис. 4) свидетельствуют, что степень выщелачивания увеличивается с ростом кон-

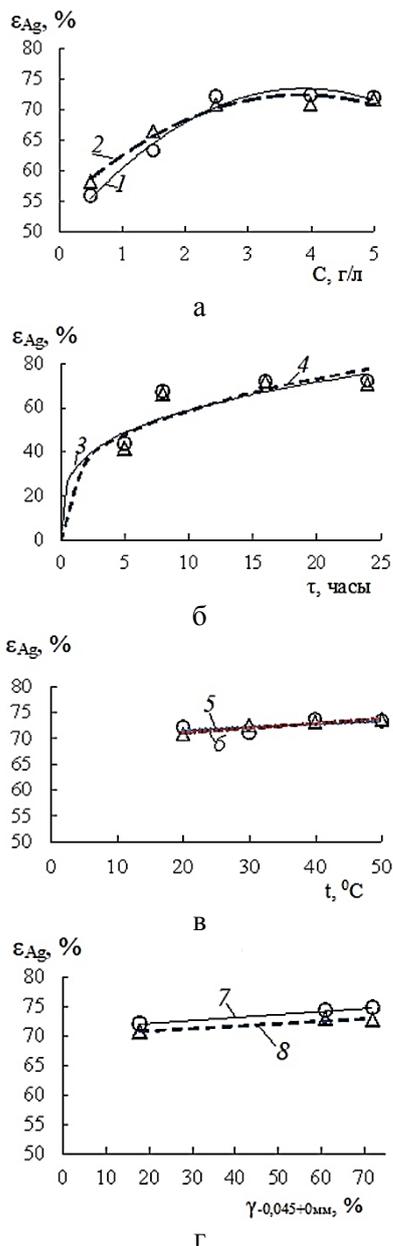


Рис. 4. Частные зависимости извлечения серебра в раствор от различных факторов ○ – NaCN; Δ – Jin Chan; а – концентрация реагента; б – продолжительность выщелачивания; в – температура раствора; г – тонина помола. Точки – экспериментальные данные; линии – по уравнениям (1)–(8) в табл. 4
 Fig. 4. Partial dependences of the extraction of silver into solution on various factors ○ – NaCN; Δ – Jin Chan; а – the reagent concentration; б – duration of leaching; в – the temperature of the solution; г – fineness of grinding. Points are experimental data, lines by equations (1)–(8) in Table 4

центрации растворителей (цианида натрия и реагента Jin Chan) от 0,5 до 2,5 г/дм³. При увеличении концентрации реагентов более 2,5 г/дм³ извлечение серебра не повышается. Это означает, что высокая концентрация реагента не способствует выщелачиванию серебра. Как следует из результатов (рис.4 а), предельно допустимая концентрация реагента Jin Chan и цианида натрия составила 2,5 г/дм³, поэтому дальнейшие сравнительные тесты по определению кинетики выщелачивания серебра и тонины помола проводили при указанной концентрации.

При увеличении продолжительности выщелачивания с 5 до 18 ч извлечение серебра в раствор увеличивается: с 36,0 до 72% – при использовании цианида натрия и с 29,5 до 70,7% – реагента Jin Chan.

По результатам серии опытов оптимальное время выщелачивания составило 16 ч, так как дальнейшее увеличение времени выщелачивания не оказывает существенного влияния на процесс.

С повышением температуры степень растворения серебра возрастает. Однако при этом уменьшается концентрация кислорода в растворе. В свою очередь, поддерживать высокую температуру в производственном технологическом процессе экономически нецелесообразно. Поэтому процесс цианирования обычно проводят при температуре не выше 15-20 °С.

Одним из факторов, определяющих скорость цианирования, является крупность частиц в пробе. В данном случае оказывается, что извлечение серебра увеличивается незначительно, с 72,1 до 74,86%, при 72%-м выходе класса -0,045+0 мм.

Сравнительный анализ результатов по извлечению серебра из отвальных хвостов показывает,

Таблица 4
Частные функции извлечения серебра в раствор из отвальных хвостов с определением коэффициента нелинейной множественной корреляции R
Table 4. Particular functions of silver extraction into solution from dump tailings with determination of the nonlinear multiple correlation coefficient R

Реагент	Функции	R
NaCN	$\epsilon_{Ag} = 12,17C_{NaCN} - 1,566C_{NaCN}^2 + 49,809$ (1)	0,973
	$\epsilon_{Ag} = 31,128\tau^{0,279}$ (3)	0,703
	$\epsilon_{Ag} = 0,0623t + 70,318$ (5)	0,423
	$\epsilon_{Ag} = 0,0512\gamma + 71,186$ (7)	0,999
Jin Chan	$\epsilon_{Ag} = 9,414C_{Jin Chan} - 1,223C_{Jin Chan}^2 + 54,278$ (2)	0,969
	$\epsilon_{Ag} = 28,75\tau^{0,312}$ (4)	0,693
	$\epsilon_{Ag} = 0,0938t + 69,155$ (6)	0,926
	$\epsilon_{Ag} = 0,0417\gamma + 70,049$ (8)	0,889

что эффективность извлечения растворами реагента Jin Chan и цианида натрия, в сопоставимых концентрациях (удельный расход составляет 0,9 кг/т хвостов), находится практически на одном уровне.

По экспериментальным данным получены частные уравнения (табл. 4), которые использовали для вывода математической модели [18] процесса извлечения серебра.

Согласно [18], частные уравнения обобщаются в виде их произведения с нормировкой по центральному экспериментальному значению (в данном случае в %: для (NaCN) = 72,416; (Jin Chan) = 72,373. Тогда обобщенные уравнения для извлечения серебра в раствор с использованием цианида натрия и Jin Chan выразятся как:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{Ag} = & 2,637 \cdot 10^{-6} \cdot (12,17C_{NaCN} - \\ & - 1,566C_{NaCN}^2 + 49,809) \cdot (31,128\tau^{0,279}) \times \\ & \times (0,0623t + 70,318) \cdot (0,0512\gamma + 71,186), \\ R = & 0,942, t_R = 59,726 > 2; \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{Ag} = & 2,646 \cdot 10^{-6} \cdot (9,414C_{Jin Chan} - \\ & - 1,223C_{Jin Chan}^2 + 54,278) \cdot (28,75\tau^{0,312}) \times \\ & \times (0,0938t + 69,155) \cdot (0,0417\gamma + 70,049), \\ R = & 0,9097, t_R = 53,874 > 2; \end{aligned} \quad (10)$$

где: C_{NaCN} – концентрация цианида натрия; $C_{Jin Chan}$ – концентрация реагента Jin Chan; τ – продолжительность выщелачивания; γ – тонина помола; t – температура раствора.

Полученные обобщенные уравнения позволяют выявить влияние различных факторов на извлечение серебра в раствор, а также (9), (10) можно использовать [19-21] для кинетического анализа выщелачивания серебра из пробы отвалных хвостов.

Для определения скорости процесса преобразуем уравнение (9) и (10), обозначив

$$\begin{aligned} 8,168 \cdot 10^{-5} \cdot (12,17C_{NaCN} - 1,566C_{NaCN}^2 + \\ + 49,809) \cdot (0,0623t + 70,318) \times \\ \times (0,0512\gamma + 71,186) = A, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 7,609 \cdot 10^{-5} \cdot (9,414C_{Jin Chan} - 1,223C_{Jin Chan}^2 + \\ + 54,278) \cdot (0,0938t + 69,155) \times \\ \times (0,0417\gamma + 70,049) = B \end{aligned}$$

приведя (9) и (10) к виду: $\varepsilon_{Ag(NaCN)} = A \cdot \tau^{0,279}$;
 $\varepsilon_{Ag(Jin Chan)} = B \cdot \tau^{0,312}$.

Выразив τ для NaCN:

$$\tau = \left(\frac{\varepsilon_{Ag}}{A} \right)^{\frac{1}{0,279}} = \left(\frac{\varepsilon_{Ag}}{A} \right)^{3,584} \quad (11)$$

и дифференцируя (9), получим

$$\frac{d\varepsilon_{Ag}}{d\tau} = 0,279 \cdot A \cdot \tau^{-0,721}, \quad (12)$$

Подставим далее (11) в (12) получим обобщенное уравнение для скорости процесса:

$$\begin{aligned} \frac{d\varepsilon_{Ag}}{d\tau} = & 0,279 \cdot A \left[\left(\frac{\varepsilon_{Ag}}{A} \right)^{3,584} \right]^{-0,721} = \\ = & 0,279 \cdot A \left(\frac{\varepsilon_{Ag}}{A} \right)^{-2,584} = \\ = & 0,279A^{3,584} \varepsilon_{Ag}^{-2,584}. \end{aligned} \quad (13)$$

Аналогично преобразование для извлечения серебра с реагентом Jin Chan:

$$\begin{aligned} \frac{d\varepsilon_{Ag}}{d\tau} = & 0,312 \cdot B \left[\left(\frac{\varepsilon_{Ag}}{B} \right)^{3,205} \right]^{-0,688} = \\ = & 0,312 \cdot B \left(\frac{\varepsilon_{Ag}}{B} \right)^{-2,205} = 0,312B^{3,205} \varepsilon_{Ag}^{-2,205} \end{aligned} \quad (14)$$

Полученные значения скорости извлечения для температур (20, 30, 40, 50 °C) и величина кажущейся энергии активации при заданных $A = B = 72,5\%$ и концентрации реагентов 2,5 г/дм³, в Аррениусовых координатах представлены в табл. 5.

С ростом температуры от 20 до 50 °C извлечение серебра в раствор увеличивается незначительно. Это обусловлено лимитированием скорости диффузии кислорода в растворе, что подтверждают значения кажущейся энергии активации процесса с цианидом натрия и Jin Chan 2,42 и 3,26 кДж/моль, характерные для лимитирования процесса внешне-

Таблица 5

Результаты расчета скорости процесса выщелачивания серебра и кажущейся энергии активации по моделям (13), (14)

Table 5. Results of calculating the rate of the silver leaching process and the apparent activation energy using models (13), (14)

Реагент	Скорость (%/мин) при температуре выщелачивания, °C								E, кДж/моль
	20		30		40		50		
	$\frac{d\varepsilon_{Ag}}{d\tau}$	$\ln \frac{d\varepsilon_{Ag}}{d\tau}$	$\frac{d\varepsilon_{Ag}}{d\tau}$	$\ln \frac{d\varepsilon_{Ag}}{d\tau}$	$\frac{d\varepsilon_{Ag}}{d\tau}$	$\ln \frac{d\varepsilon_{Ag}}{d\tau}$	$\frac{d\varepsilon_{Ag}}{d\tau}$	$\ln \frac{d\varepsilon_{Ag}}{d\tau}$	
NaCN	0,8545	-0,1573	0,8814	-0,1262	0,909	-0,0954	0,9372	-0,0649	2,42
Jin Chan	0,9373	-0,0647	0,9776	-0,0227	1,019	0,01884	1,0616	0,05981	3,26

диффузионными затруднениями. Полученные результаты вполне согласуются с данными, представленными в работе [10]. Интенсивность растворения серебра при увеличении температуры возрастает за счет повышения скорости химического взаимодействия и в некоторой степени увеличения скорости диффузии реагентов, с другой стороны, также увеличивается скорость протекания других побочных реакций, что ведет к загрязнению раствора и перерасходу реагента. В свою очередь, это ведет к снижению растворения кислорода в растворе и вызывает разложение цианидов [9].

Серебро из растворов извлекают сорбционными методами, либо методом цементацией, либо получают композиционные покрытия [22, 23].

В данных исследованиях извлечение серебра проводили из пульпы в процессе цианирования на ионите МА940BG (gold), а десорбцию осуществляли сернокислым раствором тиомочевины в каскаде, в который с постоянной скоростью дозирующим насосом Watson Marlow Qdos 30 подавался десорбирующий раствор.

Десорбцию серебра проводили при содержании тиомочевины в десорбенте – 70 г/дм³; содержании H₂SO₄ в десорбенте – 50 г/дм³; объем сорбционной колонны составлял 0,18 дм³; скорость десорбции – 1 уд.об/ч или 0,18 дм³/ч; объем десорбента – 4 уд.об или 0,72 дм³; направление продуктивного раствора – снизу вверх с образованием катионного тиомочевинного комплекса [Ag(ThiO)₂]⁺.

После проведения цикла десорбции образуются два независимых материальных потока: десорбат, который направляли на электролитическое осаждение серебра и регенерированный сорбент МА940BG (gold), освобожденный от ионов серебра, который использовали в дальнейших циклах сорбции.

На основании полученных данных в процессе десорбции извлечение серебра из насыщенного ионита в десорбат составило 98,5%.

Электролитическое осаждение серебра проводили в лабораторном электролизере ЭЗ-1(6/75)М с использованием титанового катода, свинцового анода, оснащенного ионообменной мембраной МК-40Л для разделения католита и анолита. В качестве католита выступал серебрясодержащий десорбат, анолита – раствор серной кислоты с концентрацией 20 г/дм³.

Основные технологические параметры процесса электролиза: плотность тока 40-60 А/м², температура 35-40 °С, скорость протока раствора – 0,5 дм³/ч и напряжение на электролизной ванне –

3-4,5 В. Рабочая площадь катода и анода – 0,07 м². Концентрация серебра в католите – 98,95 мг/дм³; тиомочевины – 70 г/дм³; SO₄²⁻ – 48,0 г/дм³. Концентрация серебра в отработанном электролите составила 2,4 мг/дм³.

Электролит нагревался в термостатированном реакторе до температуры 35-40 °С и с помощью дозирующего насоса подавался в катодное пространство электролизной ванны. Скорость подачи электролита рассчитывали, исходя из необходимости полного обмена всего объема ванны за 1 ч. Электролит, освобожденный от ионов серебра, поступал в сборник отработанного электролита.

Отработанный электролит насыщался путем использования его в качестве десорбирующего раствора на стадии десорбции серебра. В процессе десорбции электролит достигал заданных параметров по концентрации целевых компонентов и свободной серной кислоты и возвращался в цикл электролиза.

Накопившийся катодный осадок сульфида серебра выгружали с частью раствора. На основании полученных данных в процессе электролиза извлечение серебра из католита в катодный осадок составило 97,5%.

ВЫВОДЫ

Проведены исследования по сопоставлению цианида натрия, с альтернативным реагентом Jin Chan, на основе химической смеси, состоящей из натриевой соли, полимеризованного цианамида натрия, щелочного тиокарбамида и стабилизатора. Для проведения экспериментов использованы отвалы медные хвосты Балхашской обогатительной фабрики с содержанием серебра 1,7 г/т. Изучено влияние концентрации цианида натрия и реагента Jin Chan, продолжительности выщелачивания, крупности пробы и температуры на извлечение серебра из пробы хвостов с использованием математического метода планирования эксперимента.

При изучении влияния различных факторов на извлечение серебра в раствор установлено, что при возрастании концентрации реагента более 2,5 г/дм³ извлечение серебра не увеличивается. С повышением продолжительности выщелачивания с 5 до 18 ч извлечение серебра в раствор возрастает с 36,0 до 72% – при использовании цианида натрия и с 29,5 до 70,7% – реагента Jin Chan.

С повышением температуры скорость растворения серебра незначительно возрастает. При этом уменьшается концентрация кислорода в растворе, что влечет за собой диффузионные затруднения к движению его к реакционной поверхности.

Извлечение серебра в зависимости от крупности частиц незначительно, с 72,1 до 74,86%, увеличивается при 72%-м выходе класса -0,045+0 мм.

Сравнительный анализ результатов по извлечению серебра из отвальных хвостов показывает, что эффективность извлечения растворами реагента Jin Chan и цианида натрия, в сопоставимых концентрациях (удельный расход составляет 0,9 кг/т хвостов), находится практически на одном уровне. Указанное позволяет рассматривать Jin Chan как экологически чистую альтернативу выщелачивающего реагента вместо традиционного цианида натрия.

Построены частные зависимости извлечения серебра в раствор, с помощью которых получено обобщенное уравнение. Величина кажущейся

энергии активации при заданной степени перехода серебра в раствор, равной 92,5%, и концентрацией 2,5 г/дм³, составила для цианида натрия 2,42 кДж/моль и Jin Chan 3,26 кДж/моль, что подтверждает лимитирование процесса диффузионным затруднением. Извлечение серебра при десорбции из насыщенного ионита в десорбат составило 98,5%. В результате электролитического осаждения из католита получен катодный осадок сульфида серебра с извлечением 97,5%.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каримова Л.М., Кайралапов Е.Т., Мансуров Б.Е. // *iPolytech J.* 2023. Т. 27. № 1. С. 174–187. DOI: 10.21285/1814-3520-2023-1-174-187.
2. Лодейщиков В.В. Решение экологических проблем гидрометаллургического производства золота. *Информ.-реклам. бюл. «Золотодобыча»*. 2004. № 69. <https://zolutodb.ru/news/11200>
3. Барченков В.В., Кудияров Н.Ю. Опыт применения в Китае нецианистого реагента Flotent Gold SC570 для выщелачивания золота из руд. *Информ.-реклам. бюл. «Золотодобыча»*. 2016. № 215. <https://zolutodb.ru/article/11546>.
4. Muir D.M. // *Miner. Eng.* 2011. 24. P. 576–582. DOI: 10.1016/j.mineng.2010.08.022.
5. Гордеев Д.В., Петров Г.В., Хасанов А.В., Северинова О.В. Обзор современных технологий переработки упорных золотосодержащих руд и концентратов с применением азотной кислоты // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. 2022. Т. 333. № 1. С.214-224.
6. Barani K., Kogani Y., Nazarian F. // *Miner. Eng.* 2022. V. 180. 107475 DOI: 10.1016/J.MINENG.2021.106802.
7. Sitando O., Dai X., Senanayake G., Nikoloski A.N., Breuer P. // *Hydrometallurgy*. 2020. V. 192. P. 105232. DOI: 10.1016/j.hydromet.2019.105232.
8. Liu X., Jiang T., Xu B., Zhang Y., Li Q. // *Miner. Eng.* 2020. V. 151. 106336. DOI: 10.1016/j.mineng.2020.106336.
9. Lakshmanan V.I., Roy R., Gorain B. Gold and silver extraction. Com. Innovations and breakthroughs in the gold and silver industries. Cham: Springer International Publ. 2019. P. 79 – 110. DOI:10.1007/978-3-030-32549-7_5.
10. Stefano Ubaldini, Daniela Guglietta, Francesco Veglio, Veronica Giuliano. // *Metals - Open Access Metallurgy J.* 2019. 9(3). 274. DOI: 10.3390/met9030274.
11. Aylmore M.G., Muir D.M. // *Miner. Eng.* 2001. N 14(2). P. 135–174. DOI: 10.1016/S0892-6875(00)00172-2.
12. Breuer P.L., Jeffrey M.I. // *Miner. Eng.* 2000. 13(10). P. 1071–1081. DOI: 10.1016/S0892-6875(00)00091-1.
13. Grosse A.C., Dicoski G.W., Shaw M.J., Haddad P.R. // *Hydrometallurg.* 2003. N 69(1). P. 1–21. DOI: 10.1016/S0304-386X(02)00169-X.

REFERENCES

1. Karimova L.M., Kayralapov E.T., Mansurov B.E. // *iPolytech J.* 2023. V. 27. N 1. P. 174–187 (in Russian). DOI: 10.21285/1814-3520-2023-1-174-187.
2. Lodeyshchikov V.V. // *Information and advertising bull. "Zolotodobycha"*. 2004. N 69 (in Russian). <https://zolutodb.ru/news/11200>.
3. Barchenkov V.V., Kudiyarov N.Yu. // *Information and advertising bull. "Zolotodobycha"*. 2016. N 215 (in Russian). <https://zolutodb.ru/article/11546>.
4. Muir D.M. // *Miner. Eng.* 2011. 24. P. 576–582. DOI: 10.1016/j.mineng.2010.08.022.
5. Gordeev D.V., Petrov G.V., Khasanov A.V., Severinova O.V. Review of modern technologies for processing refractory gold ores and concentrates using nitric acid // *News of Tomsk Polytechnic University. Georesources Engineering*. 2022. V. 333. N 1. P.214-224. (in Russian)
6. Barani K., Kogani Y., Nazarian F. // *Miner. Eng.* 2022. V. 180. 107475 DOI: 10.1016/J.MINENG.2021.106802.
7. Sitando O., Dai X., Senanayake G., Nikoloski A.N., Breuer P. // *Hydrometallurgy*. 2020. V. 192. P. 105232. DOI: 10.1016/j.hydromet.2019.105232.
8. Liu X., Jiang T., Xu B., Zhang Y., Li Q. // *Miner. Eng.* 2020. V. 151. 106336. DOI: 10.1016/j.mineng.2020.106336.
9. Lakshmanan V.I., Roy R., Gorain B. Gold and silver extraction. Com. Innovations and breakthroughs in the gold and silver industries. Cham: Springer International Publ. 2019. P. 79 – 110. DOI:10.1007/978-3-030-32549-7_5.
10. Stefano Ubaldini, Daniela Guglietta, Francesco Veglio, Veronica Giuliano. // *Metals - Open Access Metallurgy J.* 2019. 9(3). 274. DOI: 10.3390/met9030274.
11. Aylmore M.G., Muir D.M. // *Miner. Eng.* 2001. N 14(2). P. 135–174. DOI: 10.1016/S0892-6875(00)00172-2.
12. Breuer P.L., Jeffrey M.I. // *Miner. Eng.* 2000. 13(10). P. 1071–1081. DOI: 10.1016/S0892-6875(00)00091-1.
13. Grosse A.C., Dicoski G.W., Shaw M.J., Haddad P.R. // *Hydrometallurg.* 2003. N 69(1). P. 1–21. DOI: 10.1016/S0304-386X(02)00169-X.
14. Alexander Birich, Srećko Stopić, Bernd Friedrich. // *Master. Sci.* 2019. P. 1-6. DOI: 10.1038/s41598-019-43383-4.
15. Kholov Kh.I., Sharifboev N.T., Rahimovich Sh.R., Dzhurakulov Sh.R., Zarifova M.S. // *J. Sib. Fed. Univ. Eng.*

14. Alexander Birich, Srećko Stopić, Bernd Friedrich. // *Material. Sci.* 2019. P. 1-6. DOI: 10.1038/s41598-019-43383-4.
15. Kholov Kh.I., Sharifboev N.T., Rahimovich Sh.R., Dzhurakulov Sh.R., Zarifova M.S. // *J. Sib. Fed. Univ. Eng. Technol.* 2021. N 14(4). P. 433–447. DOI: 10.17516/1999–494X 0324.
16. Xue-Yi Guo, Zuowei Liu, Qing-Hua Tian, Lei Zhang. // *Hydrometallurgy.* 2022. 7. 105884. DOI: 10.1016/j.hydromet.2022.105884.
17. Beyuo M., Abaka- Wood G.B., Asamoah R.K., Kabenlah A., Amankwah R.K. // 4th UMaT Biennial International Mining and Mineral Conf. 2016. P. 195–199.
18. Мальшев В.П. // *Вестн. АН Каз. ССР.* 1978. № 4. С. 31-38.
19. Мальшев В.П., Макашева А.М., Бектурганов Н.С., Кажикенова С.Ш. // Сб. мат. Междунар. науч.-практ. конф. «Инновации в области естественных наук как основа экспорта - ориентированной индустриализации Казахстана». Алматы. 4-5 апреля 2019. С. 387-392.
20. Мальшев В.П., Макашева А.М. // Сб. тр. Междунар. науч.-практ. конф. «Интеграция науки образования и производства - основа реализации Плана нации» (Сагиновские чтения №10). Караганда. 2018. Ч. 1. С. 202-204.
21. Мальшев В.П. // *Докл. Нац. Акад. наук РК.* 2008. № 2. С. 13-18.
22. Котляр Ю.А., Меретуков М.А., Стрижко Л.С. *Металлургия благородных металлов.* Кн.1. М.: МИСИС. 2005. 432 с.
23. Винокуров Е.Г., Марголин Е.Н., Фарафонов В.В. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 8. С. 4-38. DOI: 10.6060/ivkkt.20206308.6212.
16. Xue-Yi Guo, Zuowei Liu, Qing-Hua Tian, Lei Zhang. // *Hydrometallurgy.* 2022. 7. 105884. DOI: 10.1016/j.hydromet.2022.105884.
17. Beyuo M., Abaka- Wood G.B., Asamoah R.K., Kabenlah A., Amankwah R.K. // 4th UMaT Biennial International Mining and Mineral Conf. 2016. P. 195–199.
18. Malyshev V.P. // *Vestn. Akad. Nauk Kaz SSR.* 1978. N 4. P. 31-38 (in Russian).
19. Malyshev V.P., Makasheva A.M., Bekturganov N.S., Kazhikenova S.Sh. // Collection of materials of the International scientific.pract. conf. "Innovations in the field of natural sciences as the basis for export-oriented industrialization of Kazakhstan." Almaty. April 4-5 2019. P. 387-392 (in Russian).
20. Malyshev V.P., Makasheva A.M. // Collection of works of the International scientific.pract. conf. "Integration of the science of education and production - the basis for the implementation of the Plan of the Nation" (Saginovsky Readings No. 10). Karaganda. 2018. Part 1. P. 202-204 (in Russian).
21. Malyshev V.P. // *Dokl. Nats. Akad. nauk RK.* 2008. N 2. P. 13-18 (in Russian).
22. Kotlyar Yu.A., Meretukov M.A., Strizhko L.S. *Metalurgy of noble metals.* Book 1. M.: MISIS. 2005. 432 p. (in Russian).
23. Vinokurov E.G., Margolin, L.N., Farafonov V.V. // *Chem-ChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2020. V. 63. N 8. P. 4-38 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206308.6212.

Поступила в редакцию 03.04.2023
Принята к опубликованию 15.05.2023

Received 03.04.2023
Accepted 15.05.2023