

Міністерство освіти і науки України

Запорізький національний університет

(повне найменування вищого навчального закладу)

Інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні

(назва факультету)

Кафедра металургійних технологій, екології та техногенної безпеки

(повна назва кафедри)

Пояснювальна записка  
до кваліфікаційної магістерської роботи

рівень вищої освіти другий (магістерський) рівень

(другий (магістерський) рівень)

на тему «Отримання благородних металів із збагачених сировинних матеріалів»

Виконав: студент 2 курсу, групи 8.1362-мчм

Подорожко Валерій Іванович

(ПІБ)

(підпис)

спеціальності

136 Металургія

(шифр і назва)

спеціалізація

(шифр і назва)

освітньо-професійна програма

Металургія чорних металів

(шифр і назва)

Керівник Скачков В.О.

(прізвище та ініціали)

(підпис)

Рецензент Ю.О. Белоконь

(прізвище та ініціали)

(підпис)

Запоріжжя – 2023 року

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ  
ім Ю.М. ПОТЕБНІ**

Кафедра металургійних технологій, екології та техногенної безпеки

Рівень вищої освіти другий магістерський рівень  
другий (магістерський) рівень

Спеціальність 136 металургія  
(шифр і назва)

Освітньо-професійна програма обробка металів тиском  
(шифр і назва)

**ЗАТВЕРДЖУЮ**

Завідувач кафедри МТЕТБ  
Ю.О. Белоконь

“ 07 ” \_\_\_\_\_ 05 \_\_\_\_\_ 2023 року

**З А В Д А Н Н Я  
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ (ПРОЕКТ) СТУДЕНТУ**

Подорожко Валерій Іванович

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема проекту (роботи) « Отримання благородних металів із збагачених сировинних матеріалів »

керівник роботи (проекту) Скачков Віктор Олексійович д.т.н, доцент  
( прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом вищого навчального закладу від “09” 10 2023 року № 1580-с

2. Строк подання студентом роботи (проекта) 01.12.2023

3. Вихідні дані до роботи (проекта) Встановити обсяги споживання золота за галузями промисловості, розглянути технологію отримання золота методом кучкового вилуговування та методом підземного вилуговування

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Реферат. Вступ. Загальна частина. Технологічна частина, Механічна частина, Охорона праці та техногенна безпека, Висновки. Перелік посилань.

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)  
*Креслення, презентаційний матеріал 11 слайдах (на 11 сторінках)* \_\_\_\_\_

6. Консультанти розділів проекту (роботи)

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата
		завдання прийняв
<i>Розділ 1 назва розділу</i>	<i>Скачков В.О., професор</i>	
<i>Розділ 2 назва розділу</i>	<i>Скачков В.О., професор</i>	
<i>Розділ 3 назва розділу</i>	<i>Скачков В.О., професор</i>	
<i>Розділ 4 назва розділу</i>	<i>Скачков В.О., професор</i>	
<i>Нормоконтроль</i>	<i>Белоконь Ю.О. завідувач кафедри</i>	

7. Дата видачі

завдання 07.05.2023

#### КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів дипломного проекту (роботи)	Строк виконання етапів проекту (роботи)	Примітка
1	<i>Вступ</i>	<i>09.10-16.10.2023</i>	
2	<i>Реферат</i>	<i>29-30.11.2023</i>	
3	<i>Розділ 1</i>	<i>17.10-27.10.2023</i>	
4	<i>Розділ 2</i>	<i>28.10 --06.11.2023</i>	
4	<i>Розділ 3</i>	<i>07-16.11.2023</i>	
5	<i>Розділ 4</i>	<i>17-26.11.2023</i>	
6	<i>Висновки</i>	<i>28.11.2023</i>	

Студент \_\_\_\_\_ В. І Подорожко  
 ( підпис ) ( прізвище та ініціали )

Керівник проекту(роботи) \_\_\_\_\_ В.О.Скачков  
 ( підпис ) ( прізвище та ініціали )

## РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота магістра: 76 с. 10 рис. 5 табл. та 49 джерел.

ЗОЛОТО, ТЕХНОЛОГІЯ, БІДНІ РУДИ, КУЧНЕ ВИЛУГОВУВАННЯ,  
ПІДЗЕМНЕ ВИЛУГОВУВАННЯ, ДОМІШКИ.

Метою роботи є проведення аналізу способів отримання золота, дати оцінку технологічних особливостей отримання золота в умовах бідних руд, представити технологію промислового отримання золота.

Наведено обґрунтування технології отримання золота методом купного вилуговування. Розглянуто інноваційний варіант отримання золота методом підземного вилуговування. Наведено загальну оцінку технології вилуговування золота з бідних руд кислотними та ціаністими розчинами. Дана оцінка ефективності і недоліків у процесі застосування розчин для вилужування.

У розділі охорона праці наведено характеристику шкідливих умов виробництва золота, розробку методів захисту від впливу небезпечних та шкідливих факторів в умовах вилуговування та нейтралізації агресивних розчинів.

## ЗМІСТ

ВСТУП .....	7
1 АНАЛІЗ СИРОВИНИ ТА МЕТОДІВ ОТРИМАННЯ ДОРОГОЦІННИХ МЕТАЛІВ .....	10
1.1 Властивості та застосування дорогоцінних металів у промисловості та ювелірних виробках .....	10
1.2 Вилучення золота з техногенних відходів вугільної промисловості .....	13
1.3 Методи збагачення та вилучення благородних металів з упорних та бідних руд .....	15
1.4 Отримання благородних металів із світлочутливих матеріалів .....	18
1.5 Методи циркуляційної класифікації .....	19
Висновки .....	21
2 ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСНОВИ ПЕРЕРОБКИ ЗОЛОТОВМІСНИХ РУД .....	22
2.1 Основи кучного вилуговування золотовмісних руд .....	22
2.2 Кучне вилуговування з гравітаційним збагаченням .....	27
2.3 Фізико-хімічні процеси «зеленого» вилуговування .....	33
2.4 Процеси вилуговування в гіпохлоритно-хлоридних розчинах .....	40
Висновки .....	42
3 ІННОВАЦІЙНІ МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ЗОЛОТА ПІДЗЕМНИМ ВИЛУГОВУВАННЯМ .....	43
3.1 Фізико-хімічні основи підземного вилуговування золотовмісних руд .....	43
3.2 Структура комплексу підземного вилуговування .....	49
3.3 Вибір реагентів для вилуговування .....	50
3.4 Процес виділення золота з розчинів вилуговування .....	52
Висновки .....	55
4 ОХОРОНА ПРАЦІ І ТЕХНОГЕННА БЕЗПЕКА .....	56
4.1 Характеристика процесу вилуговування благородних металів з точки зору питань охорони праці та техніки безпеки вилуговування .....	56
4.2 Санітарія і гігієна .....	59
4.3 Перелік основних шкідливостей і небезпеки .....	60
4.4 Індивідуальні засоби захисту .....	62
4.5 Вентиляція .....	64

4.6 Електробезпека .....	65
4.7 .....	66
4.8 Розрахунок системи вентиляції у відділенні вилуговування рудної сировини .....	67
<b>ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....</b>	<b>71</b>
<b>ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ .....</b>	<b>72</b>

## ВСТУП

*Актуальність.* У природі золото і срібло зустрічається в самородному стані в сплаві електрум ( $\text{AuAg}_x$  :  $x = 0,43-0,82$ ) та у з'єднаннях  $\text{Au}_2\text{Bi}$  – мальдоніт-вісмутове золото;  $\text{AgBi}_3+\text{S}_2$  – матільдіт;  $\text{Au}_4\text{CuTe}$  - безсмертний;  $(\text{AgBi}^{\text{III}})\text{S}_5$  - павоніт;  $(\text{AgBi}_3^{\text{III}})\text{Se}$  - гождановічіт;  $(\text{AgBi}^{\text{III}})\text{Te}_2$  – волинськит;  $\text{AgBr}$  – бромаргірит;  $(\text{AgCu}_2)\cdot\text{As}$  - кутінаїт. Золото та срібло утворюють також сполуки з халькогенідами (сіркою, селеном та телуром):  $(\text{AuAg})_3\text{S}_2$  – ейтенбогардтит;  $(\text{AuAg})_3\text{Se}_2$  – фішесерит;  $\text{AuAg}(\text{Te}_4)$  - сильвініт;  $(\text{AuAg}_3)\text{Te}_2$  - петцит;  $\text{Au}_2\text{Bi}$  - мальдоніт;  $\text{AuCuTe}_4$  - костовитий;  $\text{AuPb}_5\text{SbTe}_3\text{S}_{5-8}$  – нагіагіт;  $\text{AuSb}_2$  – ауростибіт,  $\text{AuTe}_2$  – калаверит,  $\text{Ag}_2\text{S}$  – акантит;  $\text{Ag}(1-x)\text{Sb}_x$  - алларгентут;  $\text{Ag}_2\text{Se}$  - навманить;  $\text{Ag}_4(\text{Se})\text{S}$  – агіларит;  $\text{AgTe}$  – емприсит;  $\text{Ag}_2\text{Te}$  – гексит;  $(\text{AgTePbAs}_2)\text{S}_5$  - готчить. Золото у природі утворює 11 мінералів, а срібло – 51 мінерал.

Інтерес до золота, срібла, платиноїдів, рутенію, родію, паладію, осмію, іридію та платині присутній постійно і обумовлений їх специфічними властивостями. Золото, срібло і платиноїди мають унікальні властивості: високу корозійну стійкість, зносостійкість, електропровідність і теплопровідність, вироби із золота і срібла відрізняються надзвичайною привабливістю.

Золото та срібло входять до складу спеціальних сплавів, напівпровідникових діодів, транзисторів, інтегральних мікросхем та допоміжних пристроїв – перемикачів, низькоомних роз'ємів, клем для високочастотної техніки. Безумовний інтерес для мікро- та наноелектроніки представляють наноструктуровані частинки та опади золота, срібла, платини та паладію.

*Мета роботи:* Метою дослідження є проведення аналізу способів отримання золота, дати оцінку технологічних особливостей отримання золота в умовах бедних руд, представити технологію промислового отримання золота.

*Для досягнення поставленої мети в роботі необхідно вирішити такі*

*завдання:*

1. Проаналізувати сучасний стан виробництва та використання благородних металів.
2. Дослідити фізико-хімічні та технологічні особливості виробництва золота кучнім и подземнім вищелачиванием.
3. Розглянути раціональні шляхи розробки технології та організації виробництва золота методами кучнім и подземнім вищелачиванием.

*Об'єкт дослідження:* фізико-хімічні особливості процесу вищелачивання золота в промислових умовах.

*Предмет дослідження:* технологія процесу одержання золота методом вищелачивання в різних розчинах.

*Методи дослідження:* хімічний аналіз в системі рудного сировини, хімічний та гранулометричний аналіз сировинних компонентів та реакційної золотосодержащої шихти.

*Наукова новизна:*

1. Встановлено механізми підземного та купкового вилуговування бідних золотовмісних руд.
2. Розроблено раціональні шляхи адсорбційного вилучення золота із збагачених розчинів.
3. Встановлено механізми хімічних реакцій в процесі очищення відпрацьованих розчинів.

*Практичне значення:*

1. Модифікована технологія вилуговування золота в розчинах ціаністих сполук.
2. Модифіковано технологію вилуговування золота в розчинах сірчаноокислих сполук.



*Апробація результатів роботи:* результати досліджень, які включено до кваліфікаційної магістерської роботи, доповіли на конференції кафедри металургійних технологій, екології та техногенної безпеки.

*Відомості про публікації:* основні результати роботи викладені в збірці магістерських робіт і статей, і 1 тезах конференцій.

*Структура і об'єм роботи.* Кваліфікаційна робота магістра складається з вступу, 4 розділів, висновків, списку використаних джерел з 49 найменувань, викладена на 75 сторінках машинописного тексту, включаючи 10 рисунків, 5 таблиці.

# 1 АНАЛІЗ СИРОВИНИ ТА МЕТОДІВ ОТРИМАННЯ ДОРОГОЦІННИХ МЕТАЛІВ

## 1.1 Властивості та застосування дорогоцінних металів у промисловості та ювелірних виробках

Золото належить до першої групи Періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва і розташовується в шостому періоді між платиною та ртуттю. Порядковий номер золота 79, атомна маса 196,96654 ат.од.

Скорочена електронна конфігурація золота відповідно дорівнює:  $5d^{10}6s^1$ . За даними [1] золото виявляє змінний ступінь окислення: 0, + I, + III. Золото не має природних ізотопів, зате утворює два радіоактивні ізотопи  $^{195}\text{Au}$  та  $^{198}\text{Au}$  з періодом піврозпаду 183 доби та 2,696 діб, відповідно. Золото також утворює 9 ізотопів  $^{192}\text{Au}$ - $^{201}\text{Au}$  з енергією утворення 1520560-1586660 кеВ, які стабільні в часі [1].

Срібло є другим за значенням благородним металом після золота. Срібло в періодичній системі елементів розташовується також в I-й групі в п'ятому періоді між паладієм і кадмієм під номером 47. Скорочена електронна конфігурація срібла має вигляд  $4d^{10}5s^1$ . Срібло виявляє змінний ступінь окислення, що дорівнює: 0, +1 [1]. Срібло в природі утворює природну суміш двох стійких ізотопів з масовими числами 107 (51,88 мас) і 109 (48,18 мас.). Штучно отримано 24 радіоактивні ізотопи з періодом розпаду від 7,45 діб до 127 років [1].

У природі золото і срібло зустрічається в самородному стані в сплаві електрум ( $\text{AuAg}_x$  :  $x = 0,43-0,82$ ) та у з'єднаннях  $\text{Au}_2\text{Bi}$  – мальдоніт-вісмутове золото;  $\text{AgBi}_3+\text{S}_2$  – матільдіт;  $\text{Au}_4\text{CuTe}$  - безсмертний;  $(\text{AgBi}^{\text{III}})\text{S}_5$  - павоніт;  $(\text{AgBi}^{\text{III}})\text{Se}$  - гождановічіт;  $(\text{AgBi}^{\text{III}})\text{Te}_2$  – волинськит;  $\text{AgBr}$  – бромаргірит;  $(\text{AgCu}_2)\cdot\text{As}$  - кутінаїт. Золото та срібло утворюють також сполуки з халькогенідами (сіркою, селеном та телуrom):  $(\text{AuAg})_3\text{S}_2$  – ейтенбогардтит;

$(\text{AuAg})_3\text{Se}_2$  – фішесерит;  $\text{AuAg}(\text{Te}_4)$  - сільвініт;  $(\text{AuAg}_3)\text{Te}_2$  - петцит;  $\text{Au}_2\text{Bi}$  - мальдоніт;  $\text{AuCuTe}_4$  - костовитий;  $\text{AuPb}_5\text{SbTe}_3\text{S}_{5-8}$  – нагіагіт;  $\text{AuSb}_2$  – ауростибіт,  $\text{AuTe}_2$  – калаверит,  $\text{Ag}_2\text{S}$  – акантит;  $\text{Ag}(1-x)\text{Sbx}$  - алларгентут;  $\text{Ag}_2\text{Se}$  - навманить;  $\text{Ag}_4(\text{Se})\text{S}$  – агіларит;  $\text{AgTe}$  – емприсит;  $\text{Ag}_2\text{Te}$  – гексит;  $(\text{AgTePbAs}_2)\text{S}_5$  - готчить. Золото у природі утворює 11 мінералів, а срібло – 51 мінерал [1].

Діяльність [2] показано, що сумарна видобуток золота до відкриття Америки становила 12570 т.

Імовірно до початку XXI ст. сумарний видобуток золота має становити щонайменше 180 тис. т. З цього обсягу лише 25% контролюється центральними банками та Міжнародним Валютним Фондом [3].

Постійним супутником золота є срібло. Срібло інтенсивно добувалося в Греції, Іспанії, Карфагені. Відкриття Америки призвело до відкриття багатих родовищ срібла, які починалися від Аляски і тяглися до Вогненної землі.

Інтерес до золота, срібла, платиноїдів, рутенію, родію, паладію, осмію, іридію та платині присутній постійно і обумовлений їх специфічними властивостями. Золото, срібло і платиноїди мають унікальні властивості: високу корозійну стійкість, зносостійкість, електропровідність і теплопровідність, вироби із золота і срібла відрізняються надзвичайною привабливістю.

Унікальна здатність золота відбивати промені як в області видимого спектру, так і інфрачервоного випромінювання зумовлює його використання в космонавтиці для захисту космічних апаратів від теплового випромінювання.

Особливі фізико-хімічні властивості золота та срібла виявляються у стані високого ступеня чистоти. Завдяки особливим властивостям золота, срібла та платиноїдів високої чистоти вони активно використовуються в галузі опто-, мікро- та наноелектроніки та на їх застосуванні заснована сучасна електронна промисловість [4, 5].

Золото та срібло входять до складу спеціальних сплавів, напівпровідникових діодів, транзисторів, інтегральних мікросхем та

допоміжних пристроїв – перемикачів, низькоомних роз'ємів, клем для високочастотної техніки [6, 7].

Безумовний інтерес для мікро- та наноелектроніки представляють наноструктуровані частинки та опади золота, срібла, платини та паладію.

Значна кількість золота та срібла використовується у банківській сфері для виготовлення золотих та срібних монет, створення золотих та валютних запасів. Внаслідок унікальних фізико-хімічних властивостей золото, срібло та платиноїди – платина, іридій, паладій, родій та рутеній, широко використовуються в оборонній промисловості, ракетобудуванні, лазерній техніці, приладобудуванні хімії, електрохімії, хімічній промисловості. Підприємства цих галузей серійно виготовляють пристрої та прилади підвищеної точності та надійності.

Складні електронні прилади з датчиками на основі напівпровідникових матеріалів, золота та срібла та сплавів платини, використовуються в космонавтиці та космічній техніці, в атомній енергетиці та оборонних комплексах, у медицині, хімічних джерелах струму, паливних елементах для електромобілів, для плакування труб та реакторів хімічної промисловості.

Лідуючі позиції у світовому споживанні золота займає ювелірна промисловість. Витрата золота на виробництво ювелірних виробів зросла з 1645 т 1988 р. до 3828 т 1998 р., а 2007 р. – дещо знизився і становив 2401 т (67 %) [8].

Для тезаврації злитків використовують у світі 236 т (7 %) золота. У вигляді інвестицій на валютних біржах світу споживається 207 т (6 %) золота, а виготовлення монет і медалей – 210 т (6 %), у стоматології – 58 т (2 %), інших галузях – 92 т (3 %) . Загалом у світі було витрачено 3515 тонн золота [9].

Використання золота та срібла в електроніці зростає рік у рік. Причому витрати срібла в електроніці значно вище, ніж золота й у час становлять 3500 т.

## 1.2 Вилучення золота з техногенних відходів вугільної промисловості

Щодо вугільної промисловості актуальна утилізація техногенних відходів, зокрема порід розкриву вугільних пластів, які значною мірою ускладнюють екологічну обстановку в районах відпрацювання родовищ. У цьому найчастіше відзначається високі змісту як шляхетних металів (золота, платини, срібла), а й інших рудогенних елементів: молібдену, нікелю, кобальту. Це дозволяє розглядати розкривні породи як потенційне джерело корисних компонентів. За основними технічними показниками (великі обсяги, підвищені концентрації золота та інших компонентів), вони цілком відповідають вимогам, що висуваються до твердих корисних копалин на сучасному етапі. Нині розкривні породи переважно складуються як відвалів, які займають значні площі.

Основною проблемою утилізації вуглецевмісної техногенної сировини є відсутність ефективної технології його переробки. Роботи в цій галузі раніше проводилися, але не мали системного характеру та не реалізовувалися у вигляді технологій збагачення. Головною перешкодою на шляху розробки схеми вилучення корисних компонентів, у тому числі благородних металів, із зазначеного виду сировини була присутність глинистої та вуглецевої речовини.

Буре вугілля дислоковано в слабосцементованих пісковиках (з аутигенними віванітом і сидеритом) та в аргілітах павлівської почту [43]. Вугленосна пачка залягає на гравелітах та пісковиках і перекривається аргілітами та алевролітами. Відкладення павлівської почту лежать на палеозойських ефузівах теригенних породах, вапняках, гранітоїдах, і з розмивом перекриваються теригенними утвореннями суйфунської почту. Останню складають піщано-гальково-гравійні відкладення з лінзами глини загальною потужністю до 240 м. Четвертинні відкладення – глини, піски з галькою залягають із незначною кутовою незгодою на породах неогенового віку. Потужність їх коливається від 2-3 до 20 м, становлячи середньому 9,0 м.

Для вирішення проблеми утилізації порід розкриття вугільних пластів було розроблено технологічну схему, яка передбачає застосування гравітаційних методів збагачення піщано-гравійної суміші ПГС на початковому етапі, гідрометалургійних та фторидних - на кінцевому.

На першому з них, що включає отримання основної товарної продукції - піску, піщано-гравійної суміші надходить безпосередньо на вузол, що промиває, де розмивається із застосуванням гідромонітора. Після дезінтеграції у водному середовищі відбувається мокре розсівання піщано-гравійної суміші на фракцію (+25 мм) і фракцію (- 25 мм). Фракція (+25 мм) не містить товарної продукції та прямує у відвали. Фракція (-25 мм). надходить на гуркіт, де товарна продукція класифікується на галечник (-25,0+5,0 мм) та пісок (-5,0 мм). Пісок по пульповоду подається на спіральний класифікатор, в якому відбувається поділ на фракції (-5,0+3,0 мм) та (-3,0+1,0 мм). У класифікаторі ці фракції зневоднюються і подаються на конвеєр як товарну продукцію. Фракція (-1,0 мм) надходить у ставок-відстійник.

Випробовування шліхового матеріалу з бункера класифікатора, в якому проводиться первинне накопичення важкої фракції, мулу відстійника, а також відвальних хвостів (табл. 1.1).

Таблиця 1.1 – Зміст золота у шліхових матеріалах

№ п/п	Місце відбору проб	Зміст золота,мг/м <sup>3</sup>
1	Бункер класифікатора	84
2	Відстійник	78
3	Відвали	75

Наступні мінералогічні та технологічні дослідження проводилися на шліхових матеріалах з бункера та відстійника, що містить основну масу золота. На кожному з вищезгаданих об'єктів відібралося кілька проб у досить великих обсягах, що пройшли збагачення із застосуванням гравітаційних методів. Отримані концентрати методами магнітної та електромагнітної сепарації

поділялися на магнітну, електромагнітну та немагнітну фракції.

Магнітна фракція за хімічним складом відповідає високотитаністому різновиду магнетиту. Основу електромагнітної фракції становить ільменіт. Неелектромагнітна фракція представлена переважно цирконом з домішкою епідоту, рутила, анатазу, гранату, а також піриту, каситериту та самородного золота.

Усі частки золота, виділені з неелектромагнітної фракції, можна поділити на дві групи. В одну з них, сріблясту, входять окатані зерна металу, крупність до 1 мм ефективного діаметра і з пробою понад 900 ‰. Друга група поєднує різні за складом з'єднання шляхетних металів (Au-Cu, Au-Hg, Fe-Pt та Pt-Pd). Найбільш типові їх форми – тонкі пластинки та кристаліти з ефективним діаметром менше 100 мкм.

Вилучення золота в експериментальному варіанті здійснювалося із застосуванням методів вилуговування корисних компонентів розчинами жовтої кров'яної (фероціаніду калію) солі в присутності окислювача [44]. Перевага використання жовтої кров'яної солі, порівняно з прийнятими розчинами ціаніду натрію, полягає у відсутності токсичності пропонованого реагенту зі зменшенням екологічного навантаження на навколишнє середовище. Проведені дослідження показали, що при вилуговуванні золотовмісних концентратів розчинами жовтої кров'яної солі в присутності окислювача в лужному середовищі досягаються задовільні показники вилучення золота.

### **1.3 Методи збагачення та вилучення благородних металів з упорних та бідних руд**

У патенті [45] пропонується спосіб збагачення упорних та бідних руд та вилучення з них благородних металів у вигляді золота, платини, паладію. Спосіб включає опромінення НВЧ-полем і обробку розчином кислоти та окислювача з переведенням благородних металів у розчин. Перед обробкою

опроміненням НВЧ-полем вихідний матеріал піддають фракціонування у висхідному потоці зі змінним гідродинамічним режимом з лінійною швидкістю висхідного потоку 10-50 м/год і отриманням збагаченої фракції. Обробці опроміненням НВЧ-полем піддають збагачену фракцію. При цьому опромінення НВЧ-полем ведуть у мікрохвильовому діапазоні частот при навантаженні, що забезпечує збагачення матеріалу цінними компонентами. Розмір мікрровключень шляхетних металів у материнській фазі не визначає їх доступність для кількісного переходу в розчин.

Мікрохвильова обробка в діапазоні температур до 180 – 280 °С оброблюваного матеріалу забезпечує локальний розігрів мікрровключень металу і за рахунок високого градієнта температур створює наскрізні тріщини в материнській фазі. Доступ розчину, що вилуговується до блокованих до цього поверхонь мікрровключень металу стає реально досяжним.

Після обробки проводять вилуговування благородних металів у водний розчин. Сутність технічного рішення полягає в тому, що мікрровключення благородних металів зберігають не окислену форму і забезпечують підвищену щільність агрегатів материнської фази.

Ефективність процесу оцінювалася за залишковим вмістом золота в піриті та виходу не руйнованого піриту. Результати характерних режимів представлені у таблиці 1.2.

Таким чином, при реалізації режимів, що заявляються, забезпечується технологічність процесу, високе вилучення цінного компонента і виключаються втрати піриту.

Пропонується варіант вилучення золота і срібла з матеріалу, що містять кольорові метали і залізо [46]. Вилуговування сировини проводиться в присутності кисню розчином, що містить ціанід калію. Для вилуговування використовується розчин, отриманий від розчину у воді продукту спечення карбаміду і поташу. Отриманий розчин ціанідів повертають на



Таблиця 1.2 – Фактичне вилучення золота зі збагачених упорних та бідних руд

Температура розігріву зразка, °С	Залишковий вміст золота, г/т	Вилучення золота в розчин, %	Примітка
170	0,15	70	Режим штатний
180	0,05	90	-, -
250	0,04	92	-, -
280	0,03	94	-, -
290	0,03	94	Займання піриту

вилуговування знайдено його вихідного матеріалу до насичення його по золоту і сріблу. Отриманий осад фільтрують і направляють на подальшу комплексну переробку. Насичений ціанідами золота і срібла розчин обробляють фрератом-4 калію до осадження гідроксидів золота, срібла, кольорових металів і заліза. Осад відокремлюють від отриманого розчину їдкою калію фільтрацією. Останній упарюють з утворенням кристалів рідкого калію і пар води, проводять їх конденсацію і одержану воду повертають до продуктів спечення карбаміду та поташу. Осад, що містить гідроксиди золота і срібла, кольорових металів і заліза, піддають вилуговуванню аміачною водою для розчинення срібла, кольорових металів і заліза з наступним відділенням фільтрацією осаду золота і виділенням з нього золота. З фільтрату проводять виділення срібла цементацією залізом з наступним відділенням срібла від розчину, що містить кольорові метали. Досягається створення замкнутої, безвідходної, екологічно безпечної технології при одночасно комплексній переробці сировини та відсутності вторинних забруднень.

Спосіб [47] включає зонну електронно-променеву плавку вихідної сировини на основі іридію, що містить платину, паладій, родій і рутеній в кількості 0,001-5 мас.% кожного. Плавку здійснюють з витримкою в рідкій зоні 800-900 с і швидкості переміщення рідкої зони 2-4 мм/хв з виділенням відгонів

платинових металів у вигляді дрібнодисперсного порошку. Потім порошок піддають обробці розчином царської горілки і ведуть її протягом 8-10 циклів при тривалості кожного циклу 4 години і температурі 90 °С, безпосередньо після чого здійснюють селективне виділення платинових металів з розчинів на основі царської горілки. Обробка розчином царської горілки попередньо роз'єднаних при плавці і сублимації платиноїдів, дозволяє досягти більш високого ступеня їх вилучення при зниженні безповоротних втрат і підвищення продуктивності процесу.

#### **1.4 Отримання благородних металів із світлочутливих матеріалів**

Цифровізація науки, техніки та лабораторної практики повністю не замінили способи отримання зображень, засновані на застосуванні срібломістких світлочутливих матеріалів. Досить широко ці методи застосовують у технічній та медичній рентгенографії. При цьому залишаються актуальними методи утилізації використаних рентгенівських плівок, модернізація цих методів для підвищення вилучення срібла.

Відомі методи вилучення срібла з рентгенівських плівок можна розділити на дві групи.

Досить відомими є методи спалювання відпрацьованих плівок з подальшим вилученням срібла з одержаної золи піро- та гідрометалургійними способами. Значні втрати срібла з пилом та виділення токсичних технологічних газів є значними недоліками даного методу.

Друга група методів вилучення срібла із плівок базується на гідрометалургійних методах. Сутність методів полягає в змивці срібних покриттів з плівки із застосуванням кислих або комплексоутворюючих реагентів. Після фільтрації з очищених розчинів у різний спосіб витягують чисте срібло.

Широко використовуються гідрометалургійні методи, засновані на розчиненні емульсійного шару, що містить срібло, кислими або лужними

реагентами в процесі нагрівання отриманих розчинів. Колоїдне срібло перетворюється на рідку фазу. Твердий срібний осад відокремлюють від плівки і від розчину, сушать і піддають плавленню [48].

До значних недоліків гідрометалургійних методів відносяться втрати срібла з відходами і тривалість процесів.

Досить часто застосовуються способи руйнування емульсійного шару із застосуванням різних ферментів. При руйнуванні в лужних розчинах желатину, з якого складається матричний матеріал, частинки металевого срібла або броміду срібла випадають в осад [48].

Відомий метод заснований на подрібненні відпрацьованої плівки з подальшою обробкою подрібненої плівки в деструкуючому розчині на основі панкреатину в кількості 4 г/л при температурі 30 - 50 °С протягом 20 хвилин. Потім відбувається поділ плівки, розчину і срібломісткого осаду [49].

Недоліками методу є відчутні втрати срібла з плівкою та деструкуючим розчином, а також тривалість відстоювання срібла в рідкій фазі.

Проблема переробки відходів радіоелектронної промисловості, які містять шляхетні метали, невпинно зростає. До комплексів з переробки таких відходів висувають високі вимоги, які мають передбачати максимальне вилучення дорогоцінних металів із бідної сировини та зменшення маси залишків. Одночасно поряд із вилученням дорогоцінних металів з'являється можливість додатково отримувати і кольорові метали - мідь, нікель, алюміній та ін.[49].

### **1.5 Методи циркуляційної класифікації**

На практиці у підготовчих процесах, які відбуваються до основного збагачення, таких як подрібнення та класифікація, виявляється закономірність накопичення важких металів у циркулюючих продуктах. Пояснюється це тим, що частки золота певної крупності що неспроможні витягуватися в слив і залишаються у циркулюючому продукті.

Накопичення золота в циркулюючих продуктах циклів подрібнення пояснюється тим, що досить великі частинки золота погано подрібнюються і не виходять у злив апарату, що класифікує, доти, поки їх крупність не знизиться до розмірів, при яких з'являється можливість їх виходу в злив.

Процес накопичення золота в циркулюючих продуктах залежить від ефективності обладнання яке його класифікує. Так, у гідроциклонах ефективність класифікації становить 55 – 60 %. Отже, 20 – 30 % частинок більші за межу поділу губляться зі зливом з гідроциклону. Для досягнення максимальних показників накопичення золота у циркуляційній концентрації необхідно забезпечити високу ефективність класифікації.

Для підвищення ефективності класифікації запропоновано в циркуляційній концентрації встановлювати режим роботи гідроциклону, при якому частинки золота заданої крупності не можуть виходити в злив гідроциклону. Для заданих умов визначається сепараційна характеристика гідроциклону під час роботи у відкритому циклі. Приклад такої сепараційної характеристики наведено на рисунку 1.1 (залежності 1, 2).

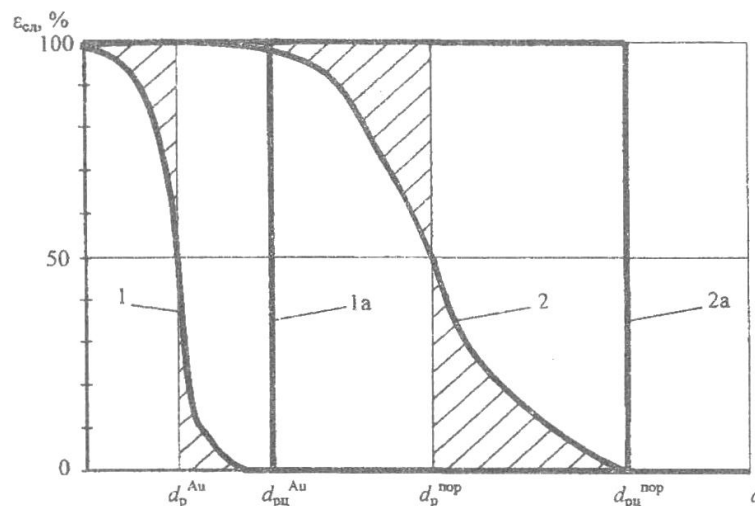


Рисунок 1.1 – Сепараційні характеристики при роботі гідроциклону у відкритому циклі по золоту (1) і по породі (2) і при роботі гідроциклону в режимі циркуляційної концентрації по золоту (1a) і породі (2a):  $\epsilon_{сл}$  - витяг у злив;  $d$  – крупність частинки.

На наведеній сепараційній характеристиці гідроциклону заштриховані ділянки показують взаємозасмічення зливу та пісків. Для виключення втрат частинок заданої крупності в злив гідроциклону режим роботи гідроциклону повинен бути таким, щоб забезпечити задану крупність поділу по золоту. Тоді сепараційна характеристика наближається до ідеальної, яка показана рисунку 1.1 (залежність 1а).

## **Висновки**

1. Представлені властивості благородних металів, проведено аналіз їх застосування у промисловості та промисловості та ювелірних виробках.
2. Проведено аналіз вилучення благородних металів з відходів видобутку вугілля, техногенних відходів електронної промисловості, із завзятих та бідних руд, відходів використання світлочутливих матеріалів.
3. Проведено аналіз та розкрито технологічні варіанти промислових методів вилучення шляхетних металів із золотовмісних рудних ресурсів.

## **2 ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСНОВИ ПЕРЕРОБКИ ЗОЛОТОВМІСНИХ РУД**

### **2.1 Основи кучного вилуговування золотовмісних руд**

Світова тенденція, що інтенсивно розвивається, зниження якості мінерально-сировинної бази золота [16,17,18], срібла [19], платини [20], паладію [21] і платиноїдів [22] змушує добувну промисловість благородних металів використовувати і розробляти нові високорентабельні технології вилучення дорогоцінних металів із нових нетрадиційних видів мінеральної сировини благородних металів. Такою універсальною технологією є метод кучного вилуговування, який набув широкого поширення в 80-х роках ХХ століття і який дозволив ряду економічно розвинених країн – США, Австралія, Канада – і Мексика, Чилі, Бразилія, що розвиваються – в 1,5-2,0 рази збільшити видобуток золота. Нині приблизно половина світового видобутку золота відбувається за технологію кучного вилуговування.

Використання технології кучного вилуговування дозволяє залучати в експлуатацію не тільки середні і великі родовища бідних, збіднених і позабалансових руд, розкриті породи, техногенну золотовмісну сировину - поточні і лежачі хвости збагачення руд кольорових і дорогоцінних металів, а й невеликі до 1-2 т, які часто розташовані в малоосвоєних районах.

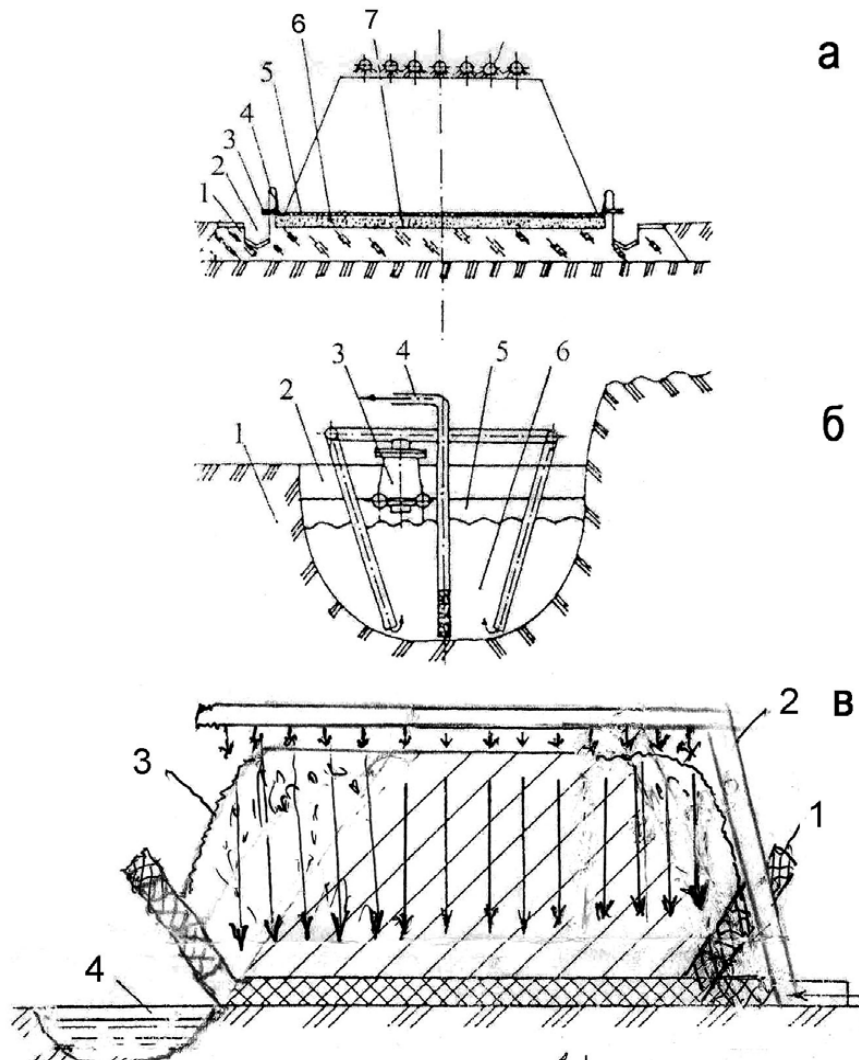
Технологічні схеми кучного вилуговування відносно прості й маловитратні порівняно зі схемами, які застосовують на золотовидобувних фабриках (ЗВФ). Техніко-економічна оцінка кучного вилуговування показує, що капітальні витрати на будівництво установок не перевищують 20 – 25 % витрат на будівництво ЗВФ, що працюють за повним силовим процесом, а експлуатаційні витрати становлять 35 – 40 % витрат при використанні традиційного процесу планування.

Перші промислові установки кучного вилуговування були створені старательськими артілями. «Стародавній» спосіб видобутку наклав певний відбиток на масштабність перших підприємств, сезонність їхньої роботи та

вибір технологічних схем вилучення дорогоцінного металу.

Основними конкуруючими напрямками у технології рудопідготовки на рубежі ХХ-ХХІ століть залишаються стадіальне дроблення та подрібнення сталевим середовищем, а також рудне самоподрібнення. Перший, класичний напрямок був провідним у проектах фабрик 50-70-х років, коли у світі один за одним вводили в експлуатацію гірничо-збагачувальні фабрики та комбінати потужністю 35 - 100 млн.т/добу [23].

Метод кучного вилуговування полягає в наступному. Значна кількість руди, проникної для реагенту-розчинника, подрібненої до частинок з ефективним діаметром  $d \leq 20$  мм, розташовують на підготовленій площадці-основі із заданим одно-або двостороннім нахилом, товщиною 0,5-1,0 м. Схематичний пристрій установок кучного вилуговування показано на рис. 2.1. Такі пристрої споруджується на горизонтальних площах (рис. 2.1, а) або на місцевості зі складним рельєфом – глинистими або скельними стінками та піддоном, непроникними для водних розчинів (рис. 2.1, б). Для забезпечення стоку розчинів ціанідів майданчик-основа має ухил  $2 - 7^\circ$  у бік збірників продуктивних розчинів. При спорудженні установки купчастого вилуговування майданчик-основу формують на бетонній або утрамбованій глиняній основі. На майданчику-основі формують гідроізоляційний шар для захисту від ґрунтових вод із укладанням 2-3 шарів цільнозварних поліетиленових плівок з піднятими бортами, буферний піщано-гравійний шар товщиною 0,25 - 0,30 м. Сумарна потужність шару-основи залежить від складових його компонентів і може перевищувати 1,2 - 1,5 м. Принципові схеми облаштування майданчиків-підстав для спорудження штабелів для об'ємного вилуговування золота та срібла з урахуванням рельєфу місцевості наведено у роботі [1].



а) 1 – фундамент майданчика-основи, 2 – дренажна траншея з водопроникним покриттям, 3 – відвідні труби вилугованого та продуктивного розчинів, 4 – берма (0,6-0,8 м), 5 – асфальтове покриття 0,1-0,2 м, 6 – буферний шар (пісок товщиною 0,25-0,30 м), 7 – цільнозварна поліетиленова або поліхлорвінілова плівка ( $\delta = 5-40$  мм); 8 - зрошувальна система вилуговується розчином.

б) 1 – природна основа; 2 - яр або гірська розселенина; 3 - пристрій для подачі вилуговують розчину; 4 – відвідна труба, 5 – вилуговуючий розчин, 6 – золотовмісний вихідний продукт.

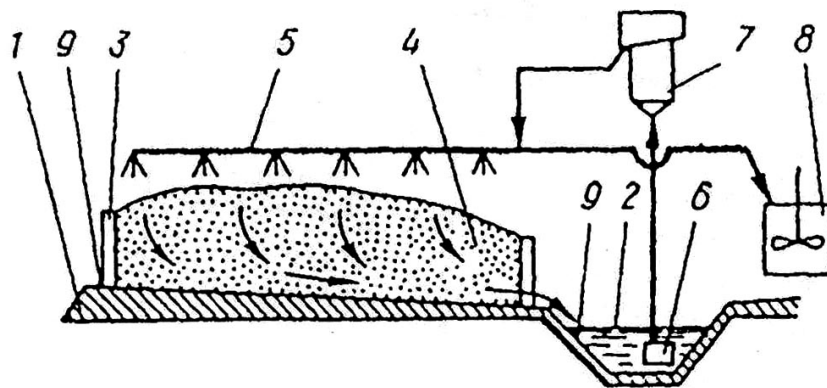
в) 1 – антифільтраційний шар; 2 – вилугований штабель із важкопроникних високоглинистих руд; 3 – перфорований трубопровід; 4 - розчинозбірник (ставок відстійник).

Рисунок - 2.1 Схеми пристрою формування масивів золотовмісних ціанідів з використанням перфорованих трубопроводів, систем розбризкуючих головок, розміщенням перфорованих нагнітальних трубопроводів у масі куч



Гідронепроникна основа є найважливішою складовою пристрою для кучного вилуговування і призначене для виключення втрат вилуговувальних та продуктивних розчинів. Важливим елементом майданчика-основи є система збору та відведення для переробки продуктивних розчинів. Руда укладається навалом у штабель висотою 5 - 12 м і довжиною 100 - 1500 м. При вилуговуванні золота методом кучного вилуговування поверхні штабелів зрошують розбризкуванням розчинів матеріалів на горизонтальних площадках-підставах (а) та місцевості зі складним рельєфом (б).

Дешевший метод облаштування майданчиків для кучного вилуговування представлений на рис. 2.2. Майданчик кучного вилуговування багаторазового використання формують з ухилом 3 – 5° на глиняній плиті - екрані товщиною 50 см. На глину укладається 1 - 2 шари полімерної плівки товщиною не менше 0,8 мм. На плівку укладається шар зернистого золотовмісного матеріалу, що вилуговується, товщиною 2 - 4 м. З боків обладнують укоси або огорожують кучу дерев'яними стінками.



1 – глиняний екран; 2 – сміська багатих розчинів; 3 – стінка штабеля; 4 – штабель; 5 – зрошувальна система; 6 – насос; 7 – цементатор; 8 – чан знешкодження стоків; 9 – полімерна плівка.

Рисунок 2.2 - Схематичне розташування ланцюга апаратів кучного вилуговування

На рис. 2.2 наведено схему ланцюга апаратів кучного вилуговування зернистих золотовмісних матеріалів на майданчику з гідроізоляцією з глини [24]. Це ідеальна установка для дослідно-промислових випробувань застосування кучного вилуговування для вилучення золота з різних золотовмісних руд та отримання об'єктивних даних для проектування промислових підприємств. Параметри та методологія проведення робіт з кучного вилуговування золота з руд узгоджуються з даними роботи [25].

Вилуговування ціануванням піддавали золотовмісні концентрати, представлені в основному кварцом, зернами гранату, піриту, рідше арсенопіриту, халькопіриту і гірських порід, що вміщують золото. Золото знаходилося здебільшого у вигляді вільного золота з розміром частинок 0,2 мм і частково була асоційована з кварцем та сульфідами. Вміст золота у вихідному продукті коливався не більше 60, 80 г/т, що відповідає 1,929 - 2,572 унцій золота/т. Фільтрування такого золотовмісного матеріалу була хорошою. При висоті 3 м площа, що була займана штабелем становила всього 50 - 60 м<sup>2</sup>, витрата реагентів, матеріалів (глина, дерево, плівка) об'єм земляних робіт (у тому числі укладання штабеля і його розбирання) були надзвичайно малими. Сама організація кучного вилуговування займала всього кілька днів. Внаслідок хорошої фільтрації золотовмісного матеріалу необхідна тривалість вилуговування становила 1 - 3 тижні. На думку авторів [28] в Сибіру протягом сезону (травень-жовтень) установка кучного вилуговування може легко переробити кілька тисяч тонн золотовмісних зернистих продуктів з мінімальними капітальними та експлуатаційними характеристиками із отриманням максимального прибутку.

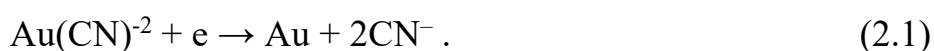
## 2.2 Кучне вилуговування з гравітаційним збагаченням

Відомий варіант кучного вилуговування, який органічно вписаний у звичайний технологічний процес вилучення золота з руд. Цей процес містить такі технологічні операції: дроблення руди, гравітаційне збагачення її з отриманням гравітаційних концентратів і хвостів гравітації, формування з хвостів рудного штабеля і подальше кучне вилуговування золота з нього, як правило, ціаністими розчинами [25]. При цьому гравітаційний концентрат піддають ціануванню в окремому циклі з одержанням товарного золота, кеків ціанування і незолочених розчинів.

У цьому технологічному процесі хвости гравітації та кекціанування гравіконцентратів направляють на формування рудного штабеля кучного вилуговування. Обеззолочені розчини ціанування після корекції направляють на зрошення штабеля купчастого вилуговування.

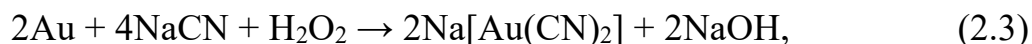
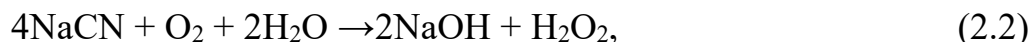
Подібний технологічний процес кучного вилуговування ціануванням (NaCN 0,4 г/л, CaO 0,2-0,1 г/л) попередньо обкомкованих зі з'єднаною окисленою рудою (9,1 г Au/т) розкритий авторами роботи [26]. Інтенсивність зрошення становила 230 л/(м<sup>2</sup>·сут). Вилучення золота з руди ціануванням становило 93,4 %. З розчинів кучного вилуговування золото витягували біфункціональним іоном АМ2Б і низькоосновним аніоном. Низькоосновна смола після сорбції містила 10-12 мг Au/г. Десорбцію золота з насиченого аніоніту проводили 15 об'ємами ціаністого розчину (10 г/л NaOH, 1 г/л NaCN). Десорбція золота з низькоосновного аніоніту становила 96,9 - 98,6 %.

Стандартний потенціал напівреакції системи золото - дицино(1)Au(CN)<sub>2</sub>-2 аніон відновлюється до елементного золота:



Золото в ціанідному розчині має найбільш електронегативний потенціал у порівнянні з іншими середовищами,  $E_{\text{Au}}^0 = -0,611$  [27]. Тому при кучному

вилуговуванні ціанідними розчинами розчинення золота може протікати в присутності широкої гама окислювачів-акцепторів електронів: кисню, пероксиду водню або пероксидисульфату калію - за рівняннями:



Незважаючи на високі значення потенціалів окислювачів і велику різницю потенціалів золота  $E_{\text{Au}}^0$  в ціанідних розчинах та окислювачів  $E_{\text{Ox/Red}}^0$ , швидкість розчинення золота в ціанідних розчинах мала. Наприклад, константа швидкості розчинення золота навіть у присутності пероксиду водню становить  $k_{\text{Au}} = 27 \text{ мкмоль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  [30], або  $k_{\text{Au}} = 2,7 \cdot 10^{-11} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ . Значення константи швидкості розчинення золота за реакцією першого порядку з утворенням комплексних іонів  $[\text{Au}(\text{CN})_2]$  дорівнює  $2,33 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$  при 298 К.

При температурах 323, 333 та 353 К значення  $k[\text{Au}(\text{CN})_2]$  – відповідно дорівнюють  $1,10 \cdot 10^{-6}$ ,  $1,51 \cdot 10^{-6}$  та  $4,7 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$  [29]. Тому, як видно при вилуговуванні золота ціанідами навіть після закінчення тривалого часу концентрація золота (I) у продуктивному розчині досягає тільки 0,8 - 1,5 мг·л<sup>-1</sup>.

Для збільшення швидкості розчинення золота запропоновано [30] ціанідні розчини вводити іони  $\text{Tl(I)}$ . Однак, навантаження на доквілля при введенні талію (I) (ГПК 0,1 мг·л<sup>-1</sup>) у вилуговуючий розчин зростає. При концентрації іонів  $\text{Tl(I)}$  0,5 моль·л<sup>-1</sup> швидкість розчинення дискового електрода, що обертається із золота ( $\omega = 400 \text{ об} \cdot \text{хв}^{-1}$ ) у розчині, що містить (моль·л<sup>-1</sup>):  $\text{NaCN} - 0,01$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2 - 0,01$  – при рН 10,  $\text{PO}_2 = 0,21 \text{ атм}$ , 25 °С зростає з 275 до 785  $\text{мкмоль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ . При розчиненні  $\text{AuS}$  у присутності  $\text{H}_2\text{O}_2$  оптимальна швидкість спостерігається при рН 10,5-12,0 та концентрації  $\text{H}_2\text{O}_2$  0,005-0,03 моль·л<sup>-1</sup>, в інтервалі температур 20 - 35 °С швидкість розчинення золота лімітується кінетичними обмеженнями (енергія активації  $E_A = 140,8 \text{ кДж/моль}$ ), а при температурі вище 40 °С – дифузійним контролем ( $E_A = 4,8 \text{ кДж/моль}$ ) [31].

Розглянемо причини низьких швидкостей розчинення золота та механізм розчинення золота в ціанідних розчинах. При анодному розчиненні золота в ціанідному розчині, що містить 0,1 М KCN і 0,1 М KOH, на кривій  $i_a-E_a$  виявляються три виразні максимуми при потенціалах -0,4, 0,3 і 0,6 (відн. н.в.е.) з широкими областями пасивності, які обумовлені пасивним впливом адсорбуючих іонів гідроксиду. Лімітує стадією анодного процесу є стадія відщеплення першого електрона:



від частки  $\text{AuCN}^-_{\text{адс}}$ , утвореної при адсорбції ціанід-іону на золоті. Енергія активації лімітуючої стадії становить  $93 \pm 8$  кДж·моль<sup>-1</sup>. У зв'язку з тим, що потенціал нульового заряду золота (НЗЗ) позитивний і дорівнює НЗЗ Au =  $0,19 \pm 0,01$  В (відн. н. ( $E^0 \text{Au}(\text{CN}) - 2/\text{Au}^0 = -0,61$ ), заряджена негативно. Внаслідок електростатичного відштовхування негативних зарядів виникають труднощі для адсорбції ціанідних іонів на поверхні золота. На негативно зарядженій поверхні золота адсорбуються переважно позитивно заряджені іони калію  $\text{K}^+$ , а адсорбція  $\text{CN}^-$  відбувається у вигляді вторинного шару за схемою  $\text{Au}\delta^- | \delta^+\text{K}(1-\delta^+)\delta^-\text{CN}\delta^-$  з утворенням багатшарової адсорбційної системи. У цій системі відбувається утворення адсорбційної частки  $\text{AuCN}^-_{\text{адс}}$  за обмінною реакцією, а потім іонізація золота за редокс-реакцією  $\text{Au} \rightarrow \text{Au}(\text{I}) + e$  з подальшим переходом золота в малорозчинну сполуку AuCN (Пр  $6,3 \cdot 10^{-32}$ )[32].

Утворення нейтрального малорозчинного з'єднання AuCN є причиною пасивування металевго золота. В результаті зростає омичний опір на межі розділу Au | AuCN електроліт. Нейтральна частка AuCN блокує активні центри на поверхні золота. Як наслідок приєднання другого ціанід-іону до частки AuCN відбувається за донорно-акцепторним механізмом дуже повільно з утворенням розчинного аніону диціаноаурату (I)  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ , який, маючи негативний заряд, відштовхується від негативно зарядженої поверхні золота. Тому швидкість розчинення золота в ціанідних розчинах дуже мала.

Прикладом низьких швидкостей при ціанідному вилуговуванні золота методом кучного вилуговування може бути переробка збалансованої руди кар'єру "Мурунтау" на СП "Зарафшан-Ньюмонт" [33]. Для вилуговування золота споруджують багатоярусні штабелі заввишки 85 м [33]. Вилуговування золота проводять протягом тривалого періоду (до 226 діб). У цьому випадку зміна концентрації золота (I) у продуктивному розчині залежить від щільності зрошення реагентом-розчинником та часу вилуговування руди. Так, при вилуговуванні руди протягом від 1 до 20 діб (щільність зрошення вилуговуючим ціанідним розчином  $15 \text{ л}\cdot\text{год}^{-1}\cdot\text{м}^{-2}$ , концентрація золота повільно зростає до  $1,3 - 1,4 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ , а після закінчення  $\tau = 24 - 50$  діб ( $x = 12 \text{ л}\cdot\text{год}^{-1}\cdot\text{м}^{-2}$ ) – досягає максимуму –  $6 - 6,3 \text{ мг}$ , Au на 1 л. Потім після закінчення  $\tau = 51 - 70$  діб при  $x = 10 \text{ л}\cdot\text{год}^{-1}\cdot\text{м}^{-2}$ , концентрація золота в розчині знижується до  $1,9 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ , і далі при  $\tau = 71 - 100$  діб та  $x = 8 \text{ л}\cdot\text{год}^{-1}\cdot\text{м}^{-2}$  – падає до  $1,2 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ . Якщо не знижувати щільність зрошення вилуговують розчином, то при  $\tau = 240$  діб концентрація золота в продуктивному розчині впаде до рівня, при якому переробка розчинів стане економічно недоцільною. Тому щільність зрошення вибирають рівною  $8 \text{ л}\cdot\text{год}^{-1}\cdot\text{м}^{-2}$  і нижче, щоб концентрація золота в продуктивному розчині «підтримувалася лише на рівні не нижче  $1,2 \text{ мг/л}$ » [33]. В цьому випадку забезпечується ефективне вилучення золота з продуктивного розчину методом [33]. Для уловлювання суспензій розчин пропускають через фільтруючі елементи. Розчинений кисень видаляють вакуумною деаерацією у двох вежах [27]. Потім розчин вводять цинковий пил і нітрат свинцю для зниження частки паразитної реакції шляхом збільшення перенапруги виділення водню на свинці.

Цементат, що утворився, відокремлюють у п'яти фільтр-пресах, а відпрацьований розчин повертають у процес кучного вилуговування. Отриманий осад прожарюють у двох печах при температурі  $650^\circ$  для окислення цинку і соосаджуючих при цементації золота металів. Прожарений осад змішують з флюсом на основі бури, селітри та кремнезему та плавлять у дуговій плавильній печі. Сплав золота, отриманий після плавки, містить три

основні домішки (%): Ag – 10; Cu – 5; Pb – 2 – 3, а сумарний вміст інших домішок становить 2 %. Вміст золота в чорновому металі 80 – 81 %. Після афінажного очищення вміст золота в товарному продукті становить 99,99 %.

Цікаві результати отримані авторами роботи [25] при кучному вилуговуванні багатих по золоту зернистих лежачих промпродуктів доведення шліхозбагачувальної фабрики, представлених в основному кварцем, уламками порід, що вміщуються, піритом, арсенопіритом, халькопіритом. Золото переважно знаходилося у вигляді вільного (великість – 2 мм), а також асоційованого з кварцом та сульфідами. Зміст золота за даними пробірного аналізу 60 - 80 г Au на 1 т. Золотовмісний матеріал подрібнювали (95 % класу - 4 мм і 5 % класу - 0,074 мм).

Ціанували підготовлені золотовмісні матеріали при співвідношенні фаз р:т = 1:2 та тривалості вилуговування 72 год, а також щільності зрошення 70 – 80 л·ч<sup>-1</sup>·м<sup>-2</sup>. Вилучення золота в продуктивні розчини трохи перевищувало 80 %. Після отримання золота і відділення рідкої фази від твердої в кеках залишалося 8 - 16 г Au на 1 т. Тільки за вищенаведених умов ціанування вміст золота в ціанідних розчинах вилуговування досягало 10 - 100 мг·л<sup>-1</sup> [25].

Встановлено, що для отримання золота з таких багатих продуктивних розчинів ефективний процес цементації цинковою стружкою. Цементний осад золота витягують і після кислотної обробки видалення цинку і деяких домішок сплавляють в лігатурний злиток золота. Знезолені розчини та промиті кеки ціанували перед їх відправкою на спецзберігання знешкоджували розчином гіпохлориту кальцію [25].

З даних видно, що у роботах [33], і у роботі [25], швидкості реакції ціанування дуже низькі. Однак швидкість реакції ціанування можна багаторазово збільшити, якщо змінити заряд поверхні золота. Можуть адсорбуватися позитивно заряджені іони: Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Tl<sup>+</sup>, у яких потенціали нульового заряду (ПНЗ) металевої фази значно негативніші порівняно з ПНЗ золота і рівні відповідно (В): ПНЗ Pb = -0,60, ПНЗ Zn = -0,60, ПНЗ Cd = -0,75 [20], ПНЗ Cu = -0,43, ПНЗ Ag = -0,70, ПНЗ Tl = -0,71 [26].

При розчиненні золота у присутності в розчині окислювально-відновних компонентів адсорбовані іони  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Tl^+$  відновлюються при більш позитивних потенціалах до металу, утворюючи на поверхні золота позитивно заряджені нанорозмірні утворення. Ці острівцеві утворення можуть призвести до більш позитивного, так званого компромісного потенціалу золота. В результаті реакційна поверхня золота набуває більш позитивного потенціалу, що і стимулюватиме адсорбцію ціанід-іонів [34].

Як наслідок швидкість розчинення золота за аналогією з анодним розчиненням золота в електролітах з добавками іонів  $Tl(I)$ ,  $Pb(II)$  та ін. [31] може зрости на кілька порядків.

Продуктивні розчини, що утворюються при вилуговуванні золота, направляють у ставок-відстійник. Зі ставка-відстійника розчини, що містять  $Au(I)$  у вигляді аніону  $[Au(CN)_2]^-$  з супутнім аніоном срібла(1)  $[Ag(CN)_2]$  зазвичай подаються в колони, заповнені іонообмінною смолою (аніонітом) або активованим вугіллям .

Після елюювання золота з аніоніту або активованого вугілля різними методами одержують концентровані елюати, з яких золото одержують обробкою цинковим порошком [33] або цинковою стружкою [25] або електролізом. Автори роботи [35] вважають, що при цементаційному вилучення золота з ціанідних розчинів слід віддати перевагу алюмінію.

Алюміній, на відміну від цинку, не утворюють комплексних сполук з ціанід-іонами. Тому при цементації золота з елюатів спостерігається регенерація ціаніду. З розчинів іони алюмінію видаляються простим вапном. При цьому алюміній можна використовувати у вигляді пилу, стружок, листів або сплавів із кремнієм – гранул силуміну  $Al-Si$  [35]. Можна видобувати золото і срібло з розчинів також електролізом з графітизованими волоконними катодами з виходами по струму 80 - 90 і 50 - 60 % відповідно.

Особливі труднощі для видобутку золота методом кучного вилуговування і гравітації представляють також глинисті золотовмісні матеріали [25]. Глини в процесі гравітаційного збагачення у мокрих середовищах утворюють колоїдні



розчини, пульпи, частинки яких сорбують і відносять у відвали дрібне золото, що призводить до низького вилучення. Застосування грануляції глинистих золотовмісних руд значно полегшує проникність вилуговують реагентів і підвищує вилучення золота в продуктивні розчини.

### 2.3 Фізико-хімічні процеси «зеленого» вилуговування

Дуже перспективним для вилуговування золота з погляду «зеленої» хімії є тіокарбаміди, тіосемікарбазиди, тіоціанати, похідні хлору, бромю, йоду та ін, в яких швидкості розчинення золота більш високі, ніж у розчинах ціанідів [29, 35].

Однією з властивостей цих реагентів-вилуговувачів золота і срібла є їх здатність до мимовільно протікаючих окислювально-відновних реакцій за участю кисню повітря, води (реакції гідролізу), біоти (рослини та продукти їх розкладання, мікроорганізми), які переводять відпрацьовані реагенти  $H_2SO_4$ , що взаємодіє з силікатами, глиноземом та ін.) з утворенням нейтральних солей, мікродобрив або навіть продуктів харчування мікроорганізмів.

Стандартний потенціал напівреакції золота в розчині, що містить тіокарбамід [ $SC(NH_2)_2$ , ТК], дорівнює  $E_{Au}^0 TK^{+2} = 0,380 - 0,420$  [44].

На рис. 2.3, а наведені кінетичні криві розчинення золота в розчині тіокарбаміду, що містить сульфат заліза (III), складу (моль/л):  $SC(NH_2)_2 - 0,4$ ,  $Fe_2(SO_4)_3 - 0,36$ ;  $H_2SO_4 - 0,1$  (до рН 1,0) - при 298 і 333 К.

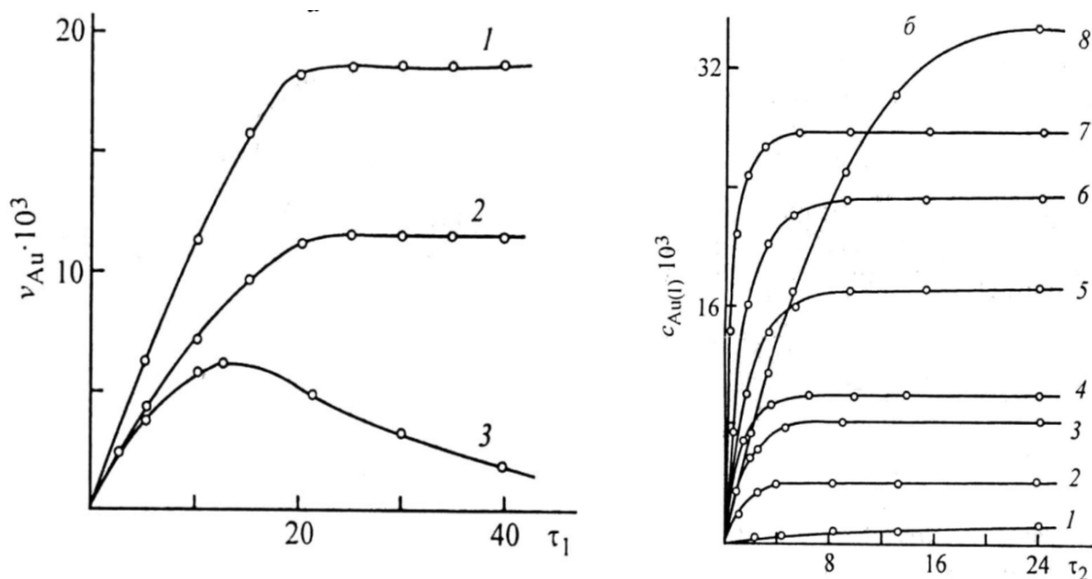
Методика зняття кінетичних кривих описана роботах [29, 35]. Як видно, швидкість розчинення металевого золота залежить від часу контакту його з розчином тіомочевини та температури. Розчиняється золото в розчинах тіокарбаміду за реакцією першого порядку:

$$c = c_{\text{макс}}(1 - e^{-k\tau}) \quad (2.6)$$

де  $c_{\text{макс}}$  - гранична концентрація золота в розчині, що дорівнює  $1,47 \cdot 10^{-4}$  моль/л

(28,96 мг/л);

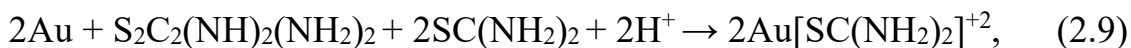
$k$  – константа швидкості ( $\text{с}^{-1}$ ) розчинення золота, що становить при 298 К  $6,18 \cdot 10^{-4} \text{с}^{-1}$ .



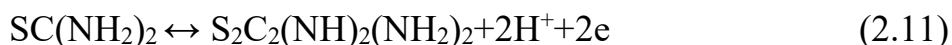
а) температура (К): 1, 2 – 298; 3-333, б) розчин: 1 - лужний ціанідний; 2, 3 - йод-йодидний при рН 11,7 (2) і 10 (3); 4 – мідно-тіосульфатний; 5 – 7 - тіокарбамідний, що містить 0,05 (5), 0,1 (6) і 0,2 моль·л<sup>-1</sup> ТК 8 - гіпохлоритний.

Рисунок 2.3 - Залежність швидкості розчинення золота  $v_{\text{Au}}(\text{г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{хв}^{-1})$  у розчині ТК, що містить сульфат заліза (III) (1, 2) та гіпохлорит (3) (а), та концентрації іонів золота  $c_{\text{Au(I)}}(\text{мг} \cdot \text{л}^{-1})$  у різних розчинах (б) від часу контакту  $\tau_1$  (хв);  $\tau_2$  (год)

У процесі розчинення золота у розчині протікає наступна сукупність реакцій:



Потенціал реакції



утворення формаמידин дисульфїду (ФАД) дорівнює  $E^0$

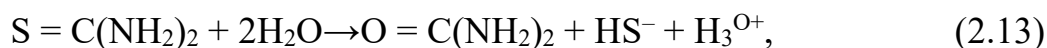
$$\text{ФАД} = 0,420 \text{ В}$$

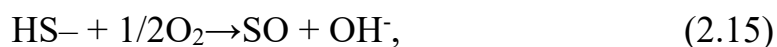
і залежить від рН, концентрації тіокарбамїду відповідно до рівняння:

$$E_p = 0,420 - 0,059\text{pH} + 0,029 \lg \left\{ \frac{[\text{S}_2\text{C}_2(\text{NH})_2(\text{NH}_2)_2]}{[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_2} \right\}. \quad (2.12)$$

Швидкість розчинення золота в розчинах тіокарбамїду залежить від багатьох факторів – швидкості утворення ФАД за реакцією (2.8), константа рівноваги якої дорівнює  $K_{0p} = 6,7$  оптимального співвідношення Fe(III): ТК = 1:2, рН 0,8 - 1,2 температури 5 - 25 °С [29]. Енергія активації реакції розчинення золота в розчинах ТК у присутності комплексних іонів заліза (III) з тіокарбамїдом  $\text{FeSO}_4 \text{SC}(\text{NH}_2)^{+2}$  в інтервалі температур 5 - 25 °С дорівнює  $E_A = 13,4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ , тобто швидкість розчинення золота у розчинах ТК лімітується дифузійним контролем, а в інтервалі температур 25 - 60 °С  $E_A = 42,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  – кінетичними обмеженнями. Константа рівноваги реакції (2.12) дорівнює  $K_{0p} = 3,4 \cdot 10^{-13}$ . Реакції (2.7), (2.8) протікають оборотно, а реакції розчинення золота (2.9), (2.10) – необоротно.

Рівноважна концентрація золота (I) у продуктивних тіокарбамїдних розчинах може досягати кількох десятків грамів у 1 л розчину. Як видно із рис. 2.3, а, кінетичні криві розчинення золота (криві 1, 2) після досягнення максимальної швидкості розчинення стають паралельними осі абсцис. Це може бути обумовлено інгібуванням поверхні золота як продуктами розпаду ТК ( $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}_0$ ) внаслідок реакцій гідролізу та окислення





так і малорозчинними продуктами:



Склад гідросульфідних комплексів золота та їх розчинність у водних розчинах залежать від рН розчину та температури. Встановлено, що у гідросульфідних розчинах утворюються такі комплексні частинки:  $[Au(HS)_2]^-$ ,



Обробка експериментальних даних показала, що константи нестійкості  $K_n$  комплексних іонів  $[Au(HS)_2]^-$  та  $[Au_2(HS)_2]_2$  при різній температурі (К) відповідно дорівнюють: при 298 –  $1,0 \cdot 10^{-36}$  і  $4,0 \cdot 10^{-70}$ , 323 –  $1,2 \cdot 10^{-33}$  та  $2,0 \cdot 10^{-66}$ , 448 –  $7,9 \cdot 10^{-24}$  та  $1 \cdot 10^{-53}$ , 523 –  $3,2 \cdot 10^{-20}$  та  $1,2 \cdot 10^{-48}$ .

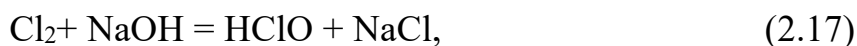
В процесі розчинення на поверхні золота адсорбуються позитивно заряджені частинки  $FeSO_4 SC(NH_2)^{+2}$ , молекули ТК, а також гідросульфідні комплекси з позитивним зарядом  $[Au(H_2S)_2]^+$ ,  $[Au(H_2S)_3]^+$  та в результаті багат шарової адсорбції – комплекси з негативним зарядом  $Au(HS)_2]^-$ ,  $[Au_2(HS)_2S]^{2-}$ ,  $AuHS_{32}^-$ . Джерелом сульфід-іонів у розчині тіокарбаміду є його гідроліз за реакцією (2.11).

В результаті обмінних реакцій у приповерхневому реакційному шарі золота утворюються малорозчинні сульфідні  $(Au_2S)$  та гідросульфідні золота  $(AuHS)$ . Утворення малорозчинних сульфідів при вилуговуванні золота тіокарбамідними розчинами є істотним недоліком цього реагенту. Результати вивчення поверхневих плівок на золоті методом Оже-спектроскопії підтвердили ці висновки [35].

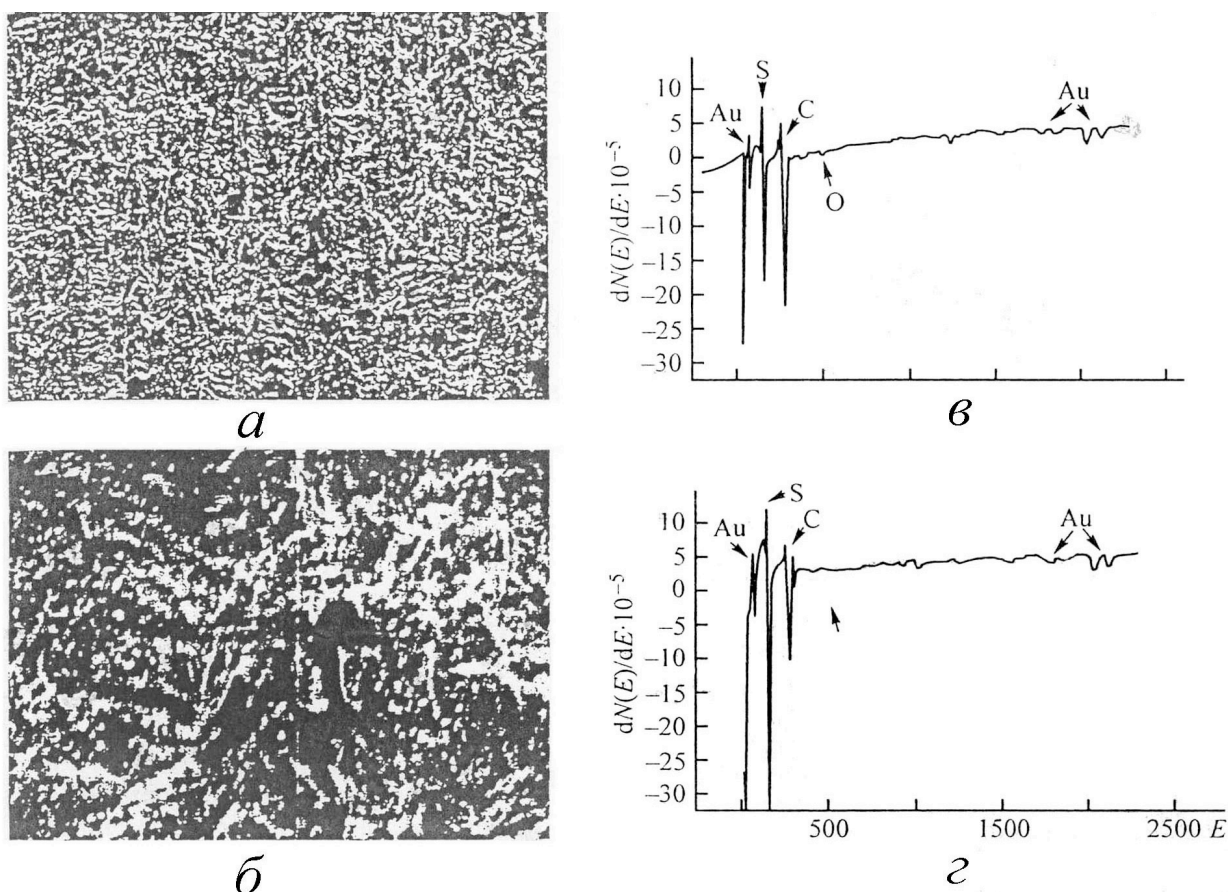
На рис. 2.4 а,б наведені мікрофотографії адсорбційної плівки на поверхні золота, а на рис. 2.5, в, г – електронні Оже-спектрограми (ЕОС) Поверхневі адсорбційні плівки отримані шляхом розчинення золотого диска протягом 200 хв у розчині тіокарбаміду складу (моль·л<sup>-1</sup>): SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> – 0,138, Fe (III) – 0,046 – при рН 2,0, швидкості обертання  $\omega = 180$  об·мін<sup>-1</sup>.

З мікрофотографій видно, що поверхнева плівка складається з темних частинок ( $\delta \leq 0,1$  мкм), великих конгломератів частинок ( $\delta \leq \pm 50$  мкм) та світлих ділянок. Склад частинок визначали методом Оже-спектроскопії пошарово шляхом травлення плівки іонами аргону протягом  $\tau=10$  с (рис. 2.4, в) і 60 с (рис. 2.4, г). Протягом 10 с поверхні зразка видаляли  $7,0 \pm 0,2$  (протягом 60 с -  $40 \pm 0,5$ ). Загальна товщина адсорбційної плівки становила  $\delta = 260 \pm 10$ .

Гіпохлорити. Як окислювач золота можна використовувати гіпохлорити натрію [1, 37] або кальцію [31]. При контакті з водою або розчином лугу хлор диспропорціонує відповідно до рівнянь:



Константа рівноваги реакції (2.16) дорівнює  $K_p = 4,2 \cdot 10^{-4}$  а рівноважна концентрація HClO у воді при 298 К – 0,30 моль·л<sup>-1</sup> (1,06 г·л<sup>-1</sup>). Розчинність хлору (Cl<sub>2(ag)</sub>) при 298 К дорівнює 0,0921 моль/л (3,26 г·л<sup>-1</sup>). Константа рівноваги реакції розчинення хлору у водних розчинах  $\text{Cl}_2(\text{г})/\text{Cl}_2(\text{аг}) = 0,062$ . У розчинах хлороводневої кислоти та солей NaCl, NaClO розчинність Cl<sub>2</sub> значно зростає завдяки утворенню аніону Cl<sup>-3</sup>.



Збільшення: а - 200 б - 3000.

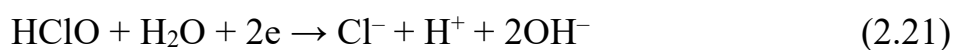
Рисунок 2.4 – Мікрофотографії адсорбційної плівки на поверхні золота (а, б) та електронні Оже-спектрограми(Е, еВ) плівки темної (в) та світлої (г) ділянок.

Рівноважний потенціал (В) окислювально-відновної реакції за участю гіпохлоритіону в лужному середовищі відповідає рівнянню:



$$E_{19} = 0,890 + (2,303RT/2F)\lg[\text{ClO}^-] - (2,303RT/2F)\lg[\text{Cl}^-] - (2,303RT/2F)\text{pH} \quad (2.20)$$

У кислому розчині окисно-відновний потенціал реакції

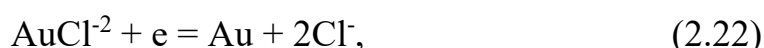


має більш позитивне значення та відповідає рівнянню:

$$E_{21} = 1,494 + (2,303RT/2F)\lg[\text{HClO}] - (2,303RT/2F)\lg[\text{Cl}^-] - (2,303RT/2F)\text{pH}.$$

Значення потенціалу реакції (5.21) свідчить про високу окисну здатність гіпохлоритів.

Потенціал напівреакції металевого золота у хлоридних розчинах [73]



$$E_{23} = 1,130 + (2,303RT/F)\lg[\text{AuCl}^{-2}] - 2(2,303RT/F)\lg[\text{Cl}^-] \quad (2.23)$$

має більш негативне значення стосовно потенціалу гіпохлориту у кислих середовищах. Різниця рівноважних потенціалів окисно-відновної реакції розчинення золота



відповідає рівнянню

$$E_{25} = 0,364 + (2,303 RT/2F) \lg[\text{HClO}] - (2,303RT/F)\lg[\text{AuCl}^{-2}] + 3(2,303RT/F)\lg[\text{Cl}^-] + 1,5(2,303RT/F)\text{pH}. \quad (2.25)$$

Рівняння (2.24) було використано для розрахунку константи рівноваги реакції (2.25) при концентрації (моль·л<sup>-1</sup>):  $[\text{HClO}] = 0,1$ ,  $[\text{HCl}] = 0,3$ ,  $[\text{AuCl}^{-2}] = 0,1$ .

У цьому випадку  $\Delta E_{25} = 0,346$  і  $K_p = 7,15 \cdot 10^5$ . Отримане значення  $K_p$  вказує на термодинамічну можливість повного розчинення золота в кислих гіпохлоритних розчинах.

## 2.4 Процеси вилуговування в гіпохлоритно-хлоридних розчинах

У роботі [36] запропоновано спосіб вилуговування благородних металів у гіпохлоритно-хлоридних розчинах. Рекомендований розчин складу (%): NaCl > 3, NaClO < 0,3 при рН 5-8. Однак при такій рН гіпохлорити виявляють мінімальне значення окислювально-відновного потенціалу. Тому в роботі досліджено вплив рН (хмоль HCl) на швидкість розчинення золота у широкій області значень кислотності. На рис. 2.5, крива 1, наведено значення швидкості розчинення золота в гіпохлоритно-хлоридному (6% NaClO + 4,7% NaCl) у розчині протягом 5 хв. Як видно, швидкість розчинення золота в ділянці низьких значень рН досягає  $6,0 \cdot 10^{-3} \text{ г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{хв}^{-1}$ . При збільшенні значень рН швидкість розчинення золота зменшується і досягає  $0,7 \cdot 10^{-3} \text{ г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{хв}^{-1}$  в точці мінімуму при рН - 1,0, потім зі збільшенням рН швидкість розчинення зростає і при рН 0,2 у точці максимуму досягає значення, що дорівнює  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{хв}^{-1}$ . При подальшому збільшенні рН спостерігається плавне зниження швидкості розчинення золота до мінімального значення при рН 9-12, що дорівнює  $(1,1-1,2) \cdot 10^{-4} \text{ г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{хв}^{-1}$ . В області рН = 12,5-14,5 швидкість розчинення золота знову зростає і досягає максимального значення  $5,6 \cdot 10^{-4} \text{ г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{хв}^{-1}$  при рН 13,5.

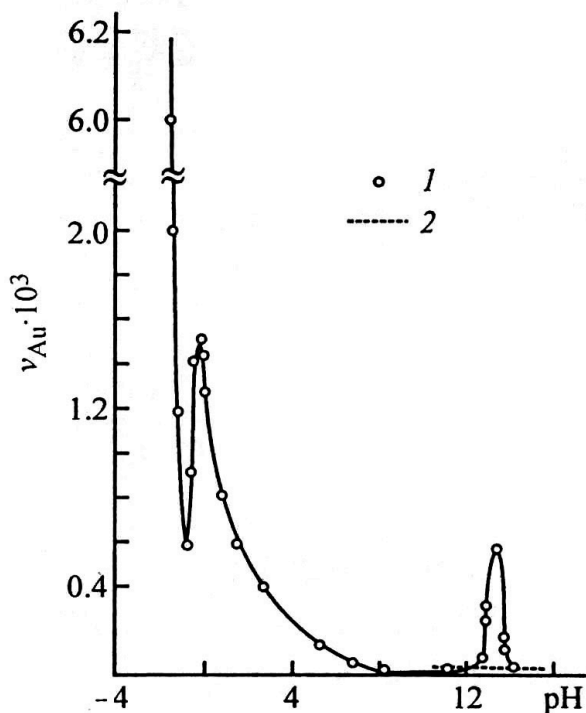
Швидкість розчинення золота в гіпохлоритних розчинах значно перевищує швидкість розчинення золота в лужних ціанідних розчинах (рис. 2.5, крива 2). Швидкість розчинення золота в ціанідних розчинах залежить від концентрації кисню у досліджуваній системі. Встановлено, що при концентрації кисню в киснево-азотній суміші, що дорівнює 11,0; 21,0 та 99,0 та рН розчину >10,5, швидкість розчинення золота  $\nu_{\text{Au}}$  дорівнює  $1,67 \cdot 10^{-5}$ ,  $3,2 \cdot 10^{-5}$  та  $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{хв}^{-1}$  відповідно.

Швидкість розчинення золота лінійно залежить від концентрації NaClO. Криві залежності  $\nu_{\text{Au}} - [\text{NaClO}]$  при різних рН проходять віялоподібно, перетинаючи осі ординат в одній точці і описуються лінійним рівнянням залежно від значень рН розчину певними значеннями кутового коефіцієнта:



$$v_{\text{Au}} = -0,12 + \psi [\text{NaClO}], \quad (2.26)$$

де  $\psi$  - кутові коефіцієнти для гіпохлоритних розчинів з рН 1,06, 4,15 і 6,65, відповідно рівні 0,267; 0,1067 і 0,025  $\text{г}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{хв}^{-1}$ .



Розчин: 1 - гіпохлоритний, складу (%):  $\text{NaClO}$  – 5,0;  $\text{NaCl}$  – 4,7; рН 1,06; 2 - лужний ціанідний, що містить ( $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$ ):  $\text{NaCN}$  - 10  $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$ ,  $\text{NaOH}$  до рН 12,2 - 14,8.

Рисунок 2.5 – Залежність швидкості розчинення золота  $v_{\text{Au}}$  ( $\text{г}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{хв}^{-1}$ ) від рН при 298 К у різних розчинах

Ці дані показують, що зі збільшенням рН розчину з 1,06 до 6,65 значення кутового коефіцієнта зменшується більш ніж на порядок. При концентрації  $\text{NaClO}$  у розчині, що дорівнює 6,0 %,  $\text{NaCl}$  – 4,7 % та зменшення рН розчину від 6,65 до 1,06, швидкість розчинення золота зростає у 26,7 рази.

## **Висновки**

1. Проведено дослідження купочного методу вилучення золота з бідних золотовмісних руд. Представлені технологічні варіанти застосування купчастого вилучення, встановлені механізми вилуговування золота різними водними розчинами на основі ціанідів, тіокарбамідів, тіосульфатів, гіпохлоритів.

2. Розглянуто комплекс хімічних процесів вилуговування золота в різних розчинах, визначено швидкості вилуговування та методи зниження техногенної безпеки при утилізації цих розчинів.

## **3 ІННОВАЦІЙНІ МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ЗОЛОТА ПІДЗЕМНИМ ВИЛУГОВУВАННЯМ**

### **3.1 Фізико-хімічні основи підземного вилуговування золотовмісних руд**

Відомі переваги підземного вилуговування пористих золотовмісних руд неглибокого залягання перед відкритими розробками. Використовуючи принцип підземного вилуговування, що вимагає капіталовкладень у 2-5 разів менших у порівнянні з традиційними способами, на 20-30% меншою собівартістю, та швидкою окупністю витрат [26], вдається організувати видобуток золота з руд з будь-яким його змістом, у тому числі і збалансових руд, а також з блоків відпрацьованих шахт старої закладки, ціликів у родовищах, що розробляються, та ін.

В Україні до цього типу родовищ належать родовища золота Закарпаття: Мужіївське Берегівського району, Сауляк Рахівського району та ін.

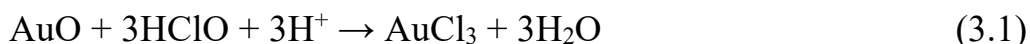
Переваги підземного вилуговування руд полягають у відсутності розкривних робіт, що виконуються екскаваторами, які завдають шкоди навколишньому середовищу [26], у можливості повної автоматизації технологічного процесу вилуговування золота, а також у здатності проводити процес вилуговування на значних глибинах (до 1500 м) залягання [34]. Для України, у зв'язку з високою агротехнічною продуктивністю чорноземів, перспективним є підземне вилуговування золото- та срібломістких руд.

Свердловинне підземне вилуговування (СПВ) по [26] в даний час є домінуючим в уранодобувній промисловості, в якій освоєно технологічні рішення з відпрацювання родовищ методом СПВ, включаючи технологію та техніку спорудження свердловин у різних природних умовах, включаючи низьку проникність руд, техніку та відкачування розчинів, а також переробки продуктивних розчинів, рекультивації надр та ін.

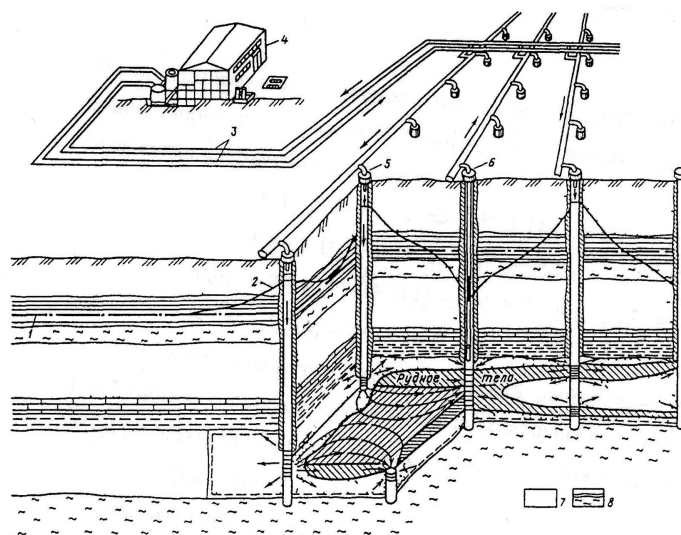
Технологія підземного (скважинного) вилуговування золота з розсипів

включає такі технологічні операції: спорудження свердловин; перфорація обсадної колони; гідророзрив пласта; закислення рудної маси; вилуговування золота; осадження золота на сорбційній колоні та ін.

Схема підземного вилуговування наведена на рис. 3.1 [34]. Реагенти вилуговування подаються в рудну зону за системою закачувальних технологічних свердловин. Потік реагенту, який формується за допомогою системи відкачувальних і нагнітальних свердловин, рухається в напрямку відкачувальної свердловини, розчиняючи корисні компоненти руд. Для вилуговування золота застосовують наступний склад розчину оксихлоридів: вміст гіпохлориту активного хлору від 8 до 16 г/л, концентрація NaCl > 30 г/л. Розчинення золота протікає за реакцією



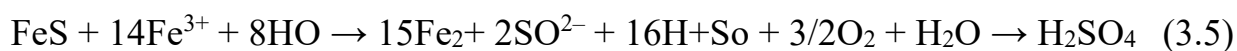
Хлорватива кислота, що виділяється в кислому середовищі, генерує в розчині вільний хлор, який окислює золото до тривалентного стану. Присутність NaCl у розчині стабілізує окислений стан іону Au(III) у розчині внаслідок утворення комплексного аніону  $\text{AuCl}_3 + \text{NaCl} \ll \text{Na}[\text{AuCl}_4]$  (3.2).



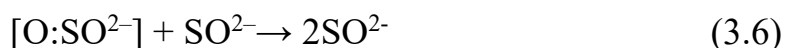
1, 2 – рівень підземних вод відповідно статичний та динамічний; 3 – магістральні трубопроводи; 4 – установка з переробки продуктивних та приготування робочих розчинів; 5, 6 – свердловини відповідно закачувальні та відкачувальні; 7 – водоносні піски; 8 – водотривкі породи.

Рисунок 3.1 - Принципова технологічна схема підприємства підземного вилуговування.

В даному випадку обробку золотовмісних сульфідних і карбонатних руд здійснюють у дві стадії: на першій стадії окислюють сульфідні або розчиняють карбонати, використовуючи суміш кисневмісного газу і сірчистого ангідриду, а на другій вилуговують золото та інші шляхетні метали водним розчином хлору. На першій стадії при розчиненні сульфідів у водних розчинах протікає наступна сукупність реакцій:



Вплив сірчистого газу на швидкість розчинення сульфідів має каталітичну природу – утворюється каталітично-активний комплекс  $[\text{O}:\text{SO}^{2-}]$ . Утворений комплекс схильний як до самоокислення за реакцією



так і до перенесення кисню, який виявляє властивості атомарного



Закисне залізо і елементарна сірка, що утворюються за рівнянням (3.7), далі окислюються за таким же механізмом з утворенням оксидного заліза і сульфату. На кожен відсоток, що містяться в руді сульфідів для їх окислення потрібно подавати в пласт 10% розчин сірчистої кислоти та 30 м<sup>3</sup> повітря на 1 т руди. Змішування розчину сірчистої кислоти з повітрям здійснюють в головці-змішувачі кожної свердловини закачування. Окислення сульфідів та інших

відновників проводять при ретельному контролі його повноти, оскільки останнє забезпечує подальше ефективне використання розчину хлору для окислення золота з мінімальним витратою окислювача.

При розгляді карбонатів лужноземельних металів в обігові розчини переходять іони кальцію та магнію. Оборотно розчин першої стадії піддають очищенню від солей гідрометалургійним методом-осадженням гідроксидів або вилученням їх катіонним обміном, що поєднується з окисненням заліза (II)  $\text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe(III)}$ .

Продуктивний золотовмісний хлоридний розчин переробляють відомими способами цементацією, сорбцією та електролізом. Після закінчення відпрацювання пласта розчин для видалення хлору та його похідних дезактивують сірчистим ангідридом і нейтралізують лугом, що в поєднанні з низьким сольовим складом (1-1,5 г/л) визначає екологічну чистоту способу. В результаті використання замкнутої системи підземного вилуговування підвищується ступінь вилучення золота і скорочується питома витрата хлору. Причому спосіб дозволяє залучати у відпрацювання вважалися раніше нерентабельними родовища тонкодисперсного золота.

При підземному вилуговуванні як окислюючий реагент використовують також іодид-іодидні та бромід-бромідні системи. На рис. 3.2 схематично показано пристрій заводу, що використовує для видобутку золота процес підземного вилуговування золотовмісних руди йодид-іодидними розчинами [130]. В основі підземного вилуговування золота з руд лежить хімічна реакція



що протікає в робочому розчині при контакті його з рудою під землею. Вилучення золота з робочого йодид-іодидного розчину та його регенерацію здійснюють у мембранних двох секційних багатоелектродних електролізерах.

Вилучення золота з робочого розчину здійснюють у катодному просторі мембранного електролізера з електрохімічної реакції

2



якої супроводжують побічні реакції:

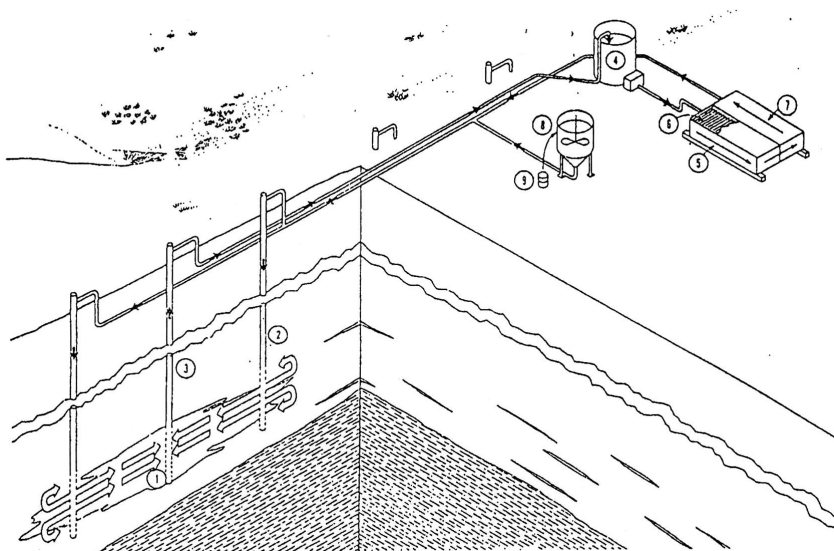
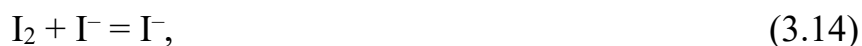


Рисунок 3.2 - Схематичний пристрій заводу, який використовує для видобутку золота підземне вилуговування золотовмісної руди йодид-йодидними розчинами

Регенерацію робочого йодид-йодидного розчину здійснюють в анодній секції мембранного електролізера за наступними реакціями:



На рис. 3.2 показані поперечний розріз і три із семи свердловин рудного поля (позиція 1). Насичений золотом робочий розчин за допомогою насосів

надходить по свердловині 3 в ємність- збірник 4. Зі збірника 4 розчин самопливом надходить у катодний простір мембранного електролізера, де золото осідає на об'ємних катодах 6 по реакції (3.12). Далі розчин надходить в анодний простір 7, в якому протікають реакції (3.13) та (3.14). Елементарний йод з ємності 9 розчиняють у воді, що містить (Г) реакції (3.14) у міксері 8 для компенсації втрат йоду. Розчин повертається з анодного простору мембранного електролізера 7 по свердловині 2 в рудне поле 1 для вилуговування золота після електрохімічного окислення іодид-іонів (Г) до триїодид (Г<sup>3</sup>)-іонів.

Отже, технологічний цикл замкнутий. На рис. 3.2 не показані рухомий електричний генератор, насосна система, система водозабезпечення та ін. бромід-бромідні розчини [37], собівартість золота за загальних капітальних витрат 5 млн. 462,5 тис. дол. при виробництві 6,0 тонн золота/рік становитиме лише 3,72\$ США/р Au [37].

Слід зазначити, що технологія підземного вилуговування широко використовується в мідній і в урановій промисловості, але через екологічну небезпеку, пов'язану із застосуванням ціанування, застосування цього методу в золотодобувній промисловості поки обмежене. Процес підземного вилуговування стане економічно і екологічно доцільним при отриманні золота тільки при застосуванні таких екологічно чистих розчинників золота як тіокарбамід, тіосемікарбазид, тіосульфати, SO<sub>2</sub>, бром, йод і дезактивації хлор, що легко піддається, і його похідні та ін.

Основними перевагами ПВ є:

- підземне вилуговування, відсутність відвалів та хвостосховищ, що виводять землі із сівозміни;
- можливість відпрацювання родовищ, прирівняних до сильно обводнених порід;
- залучення у відпрацювання бідних по золоту та сріблу позабалансових руд;
- скорочення термінів введення родовищ в експлуатацію;
- можливість автоматизації всього процесу видобутку золота та



срібла в надрах та переробки технологічних розчинів на поверхні.

### 3.2 Структура комплексу підземного вилуговування

Комплекс підземного вилуговування (ПВ) призначений для експлуатації об'єкта за допомогою подачі руд і вилуговують розчинів, переведення корисних компонентів в рідку фазу і вилучення продуктивних розчинів на поверхню. Комплекс включає технологічні свердловини, засоби подачі вилуговують і відкачування продуктивних розчинів.

Система транспортування розчинів є сполучною ланкою між видобувним і переробним комплексами і служить для розведення по свердловин вилуговують розчинів, збору і перекачування продуктивних розчинів з ділянок вилуговування на технологічний вузол. До її складу входять центральна та дільничні насосні станції та трубопроводи для вилуговувальних, продуктивних та маткових розчинів. Якщо для відкачування розчинів із свердловин використовують ерліфти, то систему входять такі трубопроводи стисненого повітря і компресорні станції.

На переробному комплексі продуктивні розчини, проходячи через сорбційні колони, взаємодіють з іоно-обмінними матеріалами та сорбуються на їх поверхні. Після настання межі насичення здійснюється десорбція корисних компонентів отримання товарного десорбату – кінцевого продукту ПВ.

Крім основних споруд, підприємства ПВ мають і допоміжні об'єкти (ремонтно-механічні майстерні або завод, складські приміщення, гаражі, будинки управління, побутового обслуговування та ін.).

Принципова схема ПВ перевірена більш ніж сорокарічним досвідом роботи уранової промисловості і станом на сьогодні не потребує коригування.

У зв'язку з цим доцільно розглянути деякі найважливіші аспекти виробничо-технологічного процесу ПВ золота, а також спробувати оцінити сировинну базу золота стосовно використання цього методу видобутку.

Бурові установки для буріння технологічних свердловин повинні

забезпечувати насамперед якісний відбір кернашлямового матеріалу для аналізу, а також високі швидкості буріння з діаметрами, що забезпечують максимально можливі дебіти відкачувальних та прийомистості закачувальних свердловинних розчинів.

На розсипних родовищах для спорудження використовують верстати ударно-канатного буріння, що дозволяють здійснювати відбір матеріалу для випробування. Як базова установка для буріння свердловин обертальним способом може бути використаний верстат УБВ-00, що випускається Щигрівським машинобудівним заводом.

При відпрацюванні технологічних режимів спорудження свердловин необхідно передбачити заходи щодо збереження природної проникності порід продуктивного горизонту, зокрема необхідно використовувати та вдосконалювати існуючі технічні засоби розколювання профільтрових зон.

### **3.3 Вибір реагентів для вилуговування.**

Найбільш безпечними в екологічному відношенні для ПВ реагентами, порівняно з ціанідними, є хлор-, йод- і бром-реагенти.

Хлоридне вилуговування золота. У системі хлоридного вилуговування золотовмісних матеріалів зазвичай використовуються або насичена газоподібним хлором вода, або кислота (соляна або сірчана), сіль (хлорид натрію) та окислювач (гіпохлорит калію або натрію, перманганат калію, діоксид марганцю). Активним початком при розчиненні золота є елементарний хлор, що утворюється в процесі реакції у зазначеній системі. У кислому гіпохлоритному розчині хлорид служить комплексоутворювачем, хлор і  $\text{HOCl}$ -окислюючими агентами [38].

Основним споживачем хлору в золотовмісному матеріалі є сульфіді, представлені переважно піритом. З метою економії хлору пропонується попередньо виробити сульфіді оборотними розчинами сульфату тривалентного заліза з регенерацією останнього киснем повітря на поверхні.

Переваги хлоридної системи вилуговування золота полягають у високій окислювальній активності реагентів, більш глибокій переробці золотовмісних матеріалів, що забезпечують більш високе вилучення золота, доступність реагентів і порівняно низьку їхню вартість, можливість отримання реагентів на місці виконання робіт.

До недоліків відносяться необхідність використання корозійностійкої апаратури по всій схемі, підвищена витрата реагенту на породи, що вміщують, а також складність переробки і утилізації розчинів.

Йод-йодидна система вилуговування золота . В йодидній системі йод необхідний як окислювач, йодид – як комплексоутворювач, що створює із золотом міцний комплекс. Йод-йодидна система має ряд переваг, таких як низька токсичність, висока стабільність розчинених комплексів і нижчий окислювально-відновний потенціал у порівнянні з іншими не ціанідними системами вилуговування золота.

Кінетика процесу вилуговування золота в йод-йодидних системах вище, ніж при ціанідному вилуговуванні, можливе вилуговування золота з сульфідних мінералів (марказит, халькоперит, кювеллін, пірит).

Бромідне вилуговування золота [40] здійснюється за допомогою з'єднання бромиду, що одержав найменування гідантіон. При використанні тільки гідантіону або в комбінації з іоном бромиду гідантіонові продукти можуть окислювати золото до розчинних солей.

Диметилгідантіон - нетоксична, біологічно розкладається молекула, яка не завдає шкоди навколишньому середовищу. Бромід – іон, за токсичністю подібний до хлориду натрію.

Проблема відділення важких металів при переробці хвостових розчинів у процесах з використанням гідантіону та бромиду вирішується простим осадженням вапном.

Перевагами йодидних та бромідних систем є висока кінетика розчинення золота, особливо при здійсненні процесу в кислих середовищах, підвищений ступінь вилучення дорогоцінного металу, нетоксичність розчинів при

концентраціях, що використовуються для вилуговування. До недоліків слід віднести корозійну активність при використанні для вилуговування кислих середовищ, підвищена витрата реагенту на породи, що вміщують, високу вартість розчинника [40].

### **3.4 Процес виділення золота з розчинів вилуговування**

Для розчинення золота використовують методи ціанідного, хлорного, тіокарбамідного, тіосульфатного, аміачно-тіосульфатного, сульфідного, бромідного, йодидного вилуговування [40]. Найбільш широко застосовується ціанідне вилуговування яке має, поряд з можливістю досягнення високого ступеня вилучення золота навіть із порівняно бідних, важкозбагачуваних руд, істотні недоліки – сильну токсичність реагентів, що застосовуються, і як наслідок високу екологічну небезпеку виробництва, необхідність жорсткого контролю за виробничими викидами та їх ретельне знешкодження. У цьому плані істотними перевагами володіє метод хлорного вилуговування (гідрохлорування, основний на окисної здатності активного хлору і комплексоутворюючої здатності хлорид-іонів по відношенню до золота в вилуговують розчинах. Метод дозволяє видобувати золото з високою швидкістю, що значно перевищує швидкість розчинення золота до збільшення техніко-економічних показників. До важливих переваг процесу гідрохлорування слід віднести можливість його інтенсифікації, доступність, низьку вартість і порівняно малу токсичність реагентів, що використовуються, а також мимовільне знешкодження (нейтралізацію) активного хлору в природних умовах.

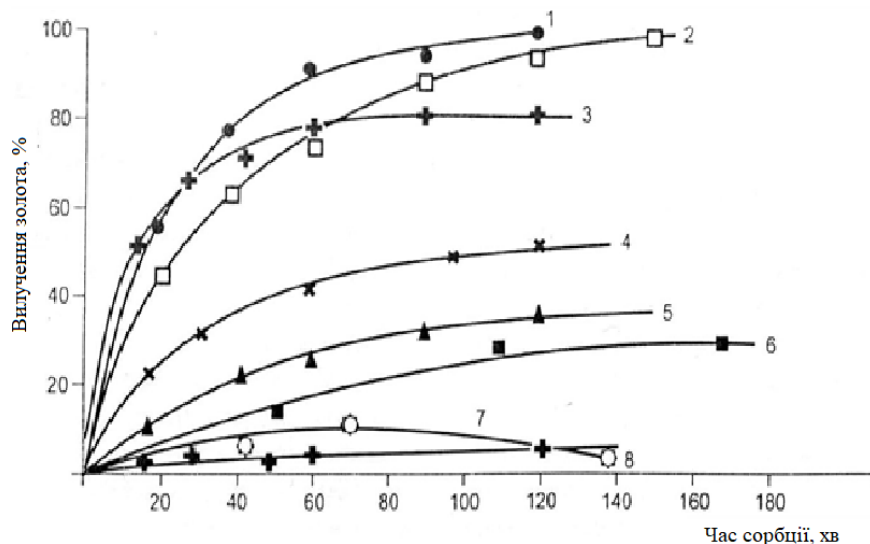
Промислове використання методу підземного вилуговування для переробки руд з порівняно низьким вмістом золота, що залягають у складних гірничо-геологічних умовах, значною мірою визначається досконалістю технології вилучення з продуктивних розчинів дорогоцінних металів, їх концентруванням та ступенем очищення з отриманням готової продукції. Це

завдання ускладнюється тим, що при ПВ із руд із низьким вмістом золота часто утворюються бідні продуктивні розчини з порівняно високою мінералізацією.

Застосування відомих осаджувальних методів виділення золота з таких розчинів [40] призводить до значного збільшення питомих витрат за виробництво золота, і навіть до погіршення екологічних показників. Тому на практиці для вилучення елементів з бідних продуктивних розчинів ПВ складного складу найдоцільніше застосування сорбційної технології.

Золото витягують активованим вугіллям різних марок для кількісного виділення та концентрування золота з розчинів складного складу [41]. З метою вибору сорбенту для ефективного вилучення золота з продуктивних розчинів вивчають кінетичну залежність ступеня сорбції золота різним вугіллям у статичному режимі [40] та використанням вугілля наступних марок: АГ-3, БАУ, активоване кокосове вугілля, тюльганське буре вугілля, пермське буре гранул кам'яне вугілля, деревне вугілля.

Результати проведених досліджень подано на рис. 3.3 [42]. З рис. 3.3 видно, що найкращими сорбційними властивостями при однаковому



1 – активоване вугілля АГ-3, Т:Р = 1:50; 2 – активоване вугілля АГ-3, Т:Р = 1:500; 3 - кам'яне вугілля з вугільним пилом, Т:Р = 1:50; 4 – вугілля марки БАУ, Т:Р = 1:500; 5 – кокосове вугілля, Т:Р = 1:500; 6 – буре пермське вугілля, Т:Р = 1:500; 7 – тюльганське буре вугілля (фракція +0,63), Т:Р = 1:500; 8 – кам'яне вугілля, попередньо відмите від вугільного пилу, Т:Р = 1:50.

Рисунок 3.3 - Кінетика сорбції золота різним вугіллям

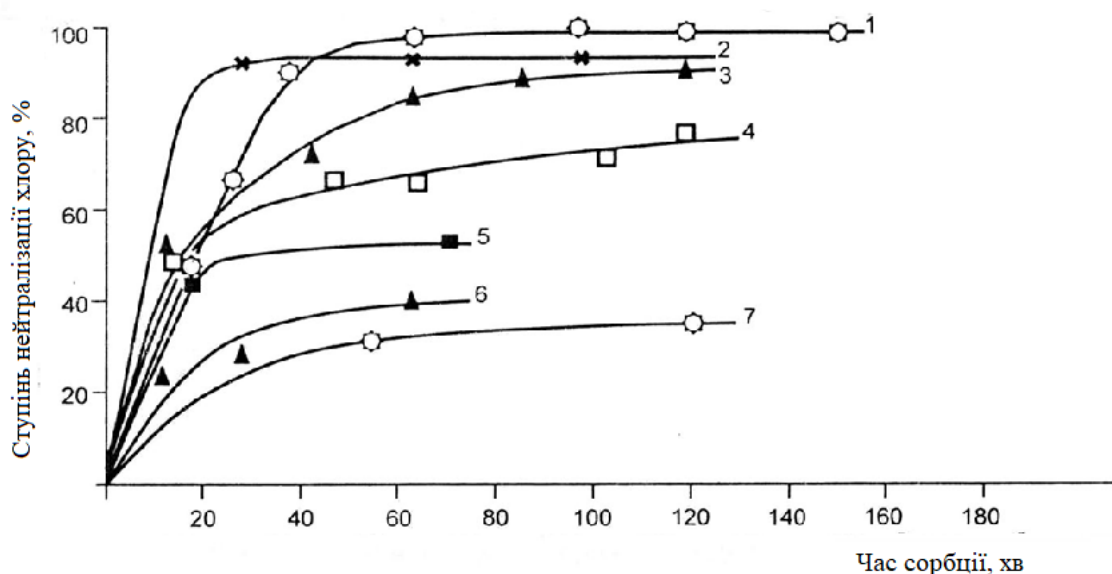
співвідношенні твердої маси вугілля та об'єму розчину (Т:Р) має активоване

вугілля АГ-3, для якого ступінь отримання золота досягає 85-90 % за 1,5-2,0 годин контакту з розчином при співвідношенні Т:Р = 1:500.

Всі інші вугілля виявляють набагато меншу сорбційну здатність: за той же період часу (1,5 годин) ступінь вилучення золота на вугіллі БАУ, що застосовується для водопідготовки, не перевищує 50 %, на кокосовому та пермському бурому вугіллі – менше 35 %, на бурому вугіллі Тюльганського родовища – менше 15%, на деревному вугіллі золото не сорбується.

Окремо слід відзначити високий ступінь сорбції на кам'яному вугіллі, що містить пилоподібні частинки (суспензії). За 1,5 - 2,0 годин сорбція золота досягає 77-60% за співвідношенням Т:Р = 1:50.

Паралельне відстеження процесу вилуговування («нейтралізація») надлишкового активного хлору в розчинах при контакті з вугіллям показало, що ступінь нейтралізації активного хлору корелює зі ступенем вилучення золота [38] (рис. 3.4).



1 – активоване вугілля АГ-3, Т:Ж = 1:500; 2 - кам'яне вугілля з вугільним пилом, Т:Ж = 1:50; 3 – кам'яне вугілля, попередньо відмите від вугільного пилу, Т:Ж = 1:50; 4 – вугілля марки БАУ, Т: Ж = 1:500; 5 - тюльганське буре вугілля (фракція +0,63), Т: Ж = 1:500; 6 – деревне вугілля, Т:Ж = 1:500; 7 – буре пермське вугілля, Т:Ж = 1:500.

Рисунок 3.4 - Швидкість нейтралізації залишкового активного хлору у продуктивному розчині різними вугіллями

Найвища нейтралізуюча здатність у активованого вугілля АГ-3 (протягом 1 год – 100 %), у кам'яного вугілля з суспензією за той же період – понад 90 % (без суспензій – близько 80 %), у вугілля БАУ – більше 60 %, решта – від 30 до 50 %.

## **Висновки**

1. Розглянуто особливості та фізико-хімічні основи підземного вилуговування золотовмісних руд.

2. Визначено переваги підземного вилуговування руд, які полягають у відсутності розкривних робіт, у можливості повної автоматизації технологічного процесу вилуговування золота, у здатності проводити процес вилуговування на значних глибинах (до 1500 м) залягання рудних тіл.

3. Розглянуто структуру комплексу підземного вилуговування. Комплекс призначений для експлуатації об'єкта за допомогою подачі руд і вилуговують розчинів, переведення корисних компонентів в рідку фазу і вилучення продуктивних розчинів на поверхню.

4. Досліджено кінетика сорбції золота різним вугіллям, визначено швидкості нейтралізації залишкового активного хлору у продуктивному розчині різним вугіллям.

## 4 ОХОРОНА ПРАЦІ І ТЕХНОГЕННА БЕЗПЕКА

### 4.1 Характеристика процесу вилуговування благородних металів з точки зору питань охорони праці та техніки безпеки

Визначення категорій приміщень слід здійснювати шляхом послідовної перевірки приналежності приміщення до категорій. Відділення вилуговування відноситься до категорія приміщення Б (вибухопожежонебезпечна): горючі і важкогорючі рідини, тверді горючі і важкогорючі речовини і матеріали (у тому числі пил і волокна), речовини і матеріали, здатні при взаємодії з водою, киснем повітря або один з одним лише горіти.

Нагрів рудної сировини здійснюється у спеціальних нагрівальних муфелях, опалювальних газом. Вивантаження заготовок з колодязів виробляється за допомогою мостового крану. Вивантажені заготовки можуть подаватися в автоклав або за допомогою візка, який має можливість в'їзду до автоклава по рейковій дорозі, або безпосередньо за допомогою крану.

Розчин поступає у відділення вищелачивання в напірний бак, з якого за допомогою шестерного насоса і системи вентилів (засувок) може подаватися в мішалки, де витримується при заданій температур.

Основними шкідливими чинниками у відділенні вилуговування є пари використувуваних розчинів і підвищена температура повітря робочої зони. Небезпека травмування створюється рухом електровізків, крану, переміщенням заготовок; розташуванням робочих місць в районі оглядових вікон мішалок і витяжних зонтів автоклавів на висоті.

Автоклави працюють в режимі розрідження і під тиском, у зв'язку з чим є сосудами, що працюють під тиском, чим обумовлюється додаткова небезпека при роботі з автоклавами, зокрема небезпека "хлопка", зриву кришок і тому подібне.

Джерелами виділення пари розчинів є автоклави, мішалки, просочені заготовки. Особливо інтенсивне виділення пари пека при вивантаженні



заготовок з автоклавів. До загазованості приміщення відділення вилуговування парами розчинів може привести також розгерметизація автоклавів, насосів, вентилів і так далі.

Всі ємкості, що заповнюються розчинами (напірні баки, мішалки, автоклави), оборудуються рівнемірами. Ємкості, призначені для зберігання розчинів, мають бути укомплектовані переливними пристроями, застерігаючими розлив пека в приміщенні пекопросочення.

Понизити газовиділення під час відкриття кришок автоклавів і їх розвантаження дозволяє попереднє охолодження автоклавів. Для цієї мети після закінчення вилуговування відкачування з автоклава розчина в порожнину автоклава подається циркулююче холодне повітря або вода. Процес охолодження закінчується досягши температури заготовок 50 °С. Крім того, усувається небезпека опіків при розвантаженні автоклавів.

Щоб уникнути травмування всі операції у відділенні вилуговування мають бути максимально механізовані. Травмонебезпечними є операції завантаження-вивантаження рудного сировини в нагрівальні печі і автоклави.

Ведучі на автоклави, мішалки і напірні баки сходи, а також майданчики обслуговування автоклавів і баків повинні мати перильні огороження.

Процеси відкриття-закривання кришок автоклавів, управління вентилями на трасах подачі, повітря в автоклави, а також пари або продуктів згорання і інші подібні операції мають бути автоматизовані. Управління всіма механізмами виробляється з поста управління. Пост управління повинен обладнатися мнемосхемою, на якій відбивається робота апаратів і механізмів відділення просочення. Окрім централізованого пульта управління, біля кожного автоклава слід передбачати індивідуальні пульти, з яких можна було б виробляти регулювання подачі теплоносія. Пристрій автоклавів повинен передбачати відкриття його кришок вручну. Робота з апаратами під тиском, такими як автоклав, вимагає особливої обережності. Зокрема, небезпечні ситуації можуть виникнути при перевищенні рівня розчину в автоклавах, напірних баках, мішалках під час створенні вакууму або тиску при відкритті

крищі автоклава, при його розгерметизації під час вилуговування. Для попередження аварій в системі управління повинні передбачатися відповідні блокування безпеки і пристрої контролю. У автоклаві контролюються температура, тиск, розрідження. Самі автоклави повинні обладнатися запобіжними клапанами тиску. Відчинення кришок автоклава має бути можливе лише при включенні аспірації.

Щоб уникнути фотосенсебілізуючого ефекту скління відділення вилуговування має бути таким, аби виключалося проникнення сонячних променів на робочі місця.

Особи, обслуговуючі устаткування відділення пекопросочення, виконують технологічні операції завантаження нагрівальних печей, вивантаження нагрівальних печей, завантаження автоклавів, управління автоклавами, розвантаження автоклавів, охолодження заготовок і укладання їх на стелажі. Перед початком робіт ті, що працюють зобов'язані надіти спецодяг.

Всі операції при завантаженні і вивантаженні, а також ремонт і чищення автоклава слід проводити лише при включеній вентиляції. Відкриття кришок автоклава вручну виробляється за допомогою важеля довжиною не менше 1 м, той, при цьому, той що працює повинен стояти спиною до фронтальної лінії автоклава і натискувати на важіль "від себе". Виконання цієї вимоги виключає опік того, хто працює з гарячими парами, що виходять з автоклава.

Розтин автоклавів допускається виробляти лише після охолодження виробу до температури не вище 45 °С.

Технологічний процес у відділенні выщелачивания є вогнебезпечним. Не допускається вживання у відділенні відкритого вогню. Особливо небезпечна поява полум'я в зонах оглядових люків мішалок, а також в зоні розвантаження гарячих заготовок. Відділення пекопросочення повинне бути обладнане пінною пожежогасіння. Безпосередньо до аспіраційних повітроводів, автоклавів, мішалкам повинна личити розводка паротушіння. У разі потреби проведення у відділенні вогневих робіт у відділенні мають бути розгорнуті і бути готові до

дії всі необхідні засоби пожежогасінні, виставлені пости спостереження, притягнена пожежна частина заводу.

#### 4.2 Санітарія і гігієна.

Санітарні вимоги до виробничих приміщень залежать від їх призначення. Для гігієнічної оцінки технологічної операції выщелачивания рудної сировини були вивчені особливості технологічного процесу, виробничого устаткування, організації праці а також стан повітряного середовища на робочих місцях і захворюваність робітників.

По санітарній характеристиці відділення вилуговування відноситься до групи з несприятливими умовами праці, метеоумовами, виділенням шкідливих речовин, напруженою фізичною роботою (вбиральні, умивальники, душові, в сирих приміщеннях – кімната для сушки одягу, в заповишених – кімната для знепилювання, при роботі на холоді – кімната для обігріву і т. д.);

. Будівля шлакоблочне, 2-поверхове, бесфонарне з одностороннім природним освітленням. Відділення опалюється. Повітрообмін природний, неорганізований. Ворота для в'їзду залізничного транспорту не мають теплової завіси. Основне виробниче устаткування: розчиномішалки, нагрівальні колодязі, автоклав і сушарня камера займає по висоті два поверхи. Розчиномішалка, автоклав і сушарня камера обладнані системою місцевої витяжної вентиляції. У напівпідвальному приміщенні розміщені комунікації, парові сурми, насмокчи, сурми для подачі розчинів, вентиляційне устаткування. На іншому поверсі розташовані установка для сверловки труб, лебідка і робочий. Просочувальники в процесі їх праці піддаються дії ряду несприятливих виробничих чинників. Обстеження показало, що мікроклімат у відділенні просочення мінливий і залежить від шмагай року. Значний вплив на стан виробничого середовища чинять тепловиділення від нагрівальних колодязів і сушильної камери. Крім того, технологічний процес вилуговування створює умови запыленої повітряного середовища.

Основною роллю оздоровлення умов праці є правильна організація виробництва з урахуванням всіх санітарно-гігієнічних вимог, тобто забезпечення робітників відділення вилуговування санітарно-побутовим приміщенням, душовими, туалетом, умивальниками, кімнатою для прийому їжі, а також забезпечення питного режиму, освітлення, опалювання і вентиляції. Всі працівники безкоштовно забезпечуються молоком з розрахунку 0,5 л в зміну. У теплий період часу робочі ділянки забезпечуються полівітамінами для підтримки водно-сольового балансу в організмі.

Робочі місця і повітря робочої зони повинні відповідати санітарним правилам організації технологічних процесів і гігієнічним вимогам до виробничого устаткування. Відділення вилуговування повинне бути укомплектовано аптечками з набором медикаментів для надання першої медичної допомоги. Перша долікарська допомога є комплексом екстрених заходів, які застосовуються при виникненні нещасних випадків або раптових захворювань. Кожен робітник відділення повинен знати і уміти практично надавати першу долікарську допомогу при поразці електричним струмом, отруєнні хімічними речовинами, опіках і так далі.

#### **4.3 Перелік основний шкідливостей і небезпек**

Санітарний контроль за вмістом шкідливих речовин в повітрі робочої зони повинен здійснюватися у відповідності вимогами ГОСТ "ССБТ. Загальні санітарно-гігієнічні вимоги до повітря робочої зони". ГОСТ "ССБТ. Повітря робочої зони. Вимоги до методів виміру шкідливих речовин", методичних вказівок "Контроль вмісту шкідливих речовин в повітрі робочої зони". Характеристика шкідливих чинників виробничого середовища технологічного процесу і заходи щодо їх усунення показані в таблиці 4.1

Таблиця 4.1 – Технічні заходи захисту від впливу шкідливих чинників виробничого середовища

<i>Шкідлива речовина</i>	<i>ГДК, мг/м<sup>3</sup>, ГДР</i>	<i>Вміст повітря робочої зони, мг/м<sup>3</sup></i>	<i>Ознаки отруєння</i>	<i>Заходи боротьби з дією шкідливого чинника</i>
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>6</i>
<i>Вугільний пил</i>	<i>6</i>	<i>6,4</i>	<i>різка задуха, затьмарення свідомості.</i>	<i>Використання спецодягу і індивідуальних засобів захисту, безперервна робота вентиляційної системи</i>
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>6</i>
<i>Пари розчинів вилуговування</i>	<i>0,2</i>	<i>0,2</i>	<i>різка задуха, затьмарення свідомості</i>	<i>Вентиляційні системи, установка дожига легких речовин</i>
<i>Оксид вуглецю (CO)</i>	<i>20</i>	<i>18</i>	<i>інтоксикація</i>	<i>Вентиляційні системи</i>
<i>Шум</i>	<i>85 дБА</i>	<i>–</i>	<i>Запаморочення</i>	<i>Використання димососів</i>

Основні організаційно-технічні заходи щодо захисту від шкідливих і небезпечних факторів:

- індивідуальні засоби захисту;
- попереджувальні плакати і написи, схеми (на робочих місцях строповок, небезпечні зони при веденні процесу і переміщенні вантажу);
- заборонні знаки безпеки по ГОСТ 12.4.026-76;
- світлова і звукова сигналізація;

- обгороджування (встановлені на всіх частинах устаткування, що обертаються і рухомих). Обгороджування виконуються суцільними або сітчастими з розмірами вічок (20x20) мм відповідно до ГОСТ 12.2.062-81;
- пристрої, що вимикають (для швидкої зупинки устаткування в аварійних ситуаціях);
- гальмівні пристрої;
- сухе і вологе прибирання приміщень, регулярне прибирання відходів виробництва;
- заземлення електроустаткування відповідно до ГОСТ 12.1.030-81;
- періодичний контроль вмісту шкідливих речовин в повітрі робочої зони згідно ГОСТ 12.1.005-88;
- аспіраційні (відсмоктування повітря від місця утворення пилу, головним чином у виробничих приміщеннях, для попередження її поширення по приміщенню і зменшення об'єму повітря, що видаляється вентиляцією) укриття технологічного устаткування.

#### **4.4 Індивідуальні засоби захисту**

Спеціальний одяг служить для оберігання тих, що працюють від дії теплового випромінювання, опіків, порізів, отруень, профзахворювань і таке інше. Спецодяг не повинен порушувати нормального функціонування організму. Не заважати виконанню трудових операцій, мати приємний зовнішній вигляд.

**Засоби індивідуального захисту органів дихання (ЗІЗОД)** призначені для захисту від дії шкідливих газів, пари, диму, пилу, що містяться в повітрі робочої зони, а також для забезпечення киснем при недоліку його в навколишній атмосфері. До спецодягу відносяться: куртки, взуття, рукавиці, перчатки, окуляри, каска.(табл..4.2).

Гарними захисними властивостями володіє проти аерозольний

безклапанний респіратор РПГ-67.

Спецвзуття забезпечує захист від механічних травм, хімічних і теплових опіків, вологи, пил т.д. До спецвзутті відносяться: чоботи.

Для захисту очей застосовують окуляри. Вони бувають закритого і відкритого типів.

Таблиця 4.2. Спецодяг та ЗІЗ, які видаються робітникам відділення просочення електродів

Професія	Найменування одягу	Термін, на який видається
Вилужувач	Костюм х/б	12 місяців
	Куртка х/би (при роботах в холодну пору року)	36 місяців
	Черевики шкіряні	12 місяців
	Рукавиці брезентові	20 днів
	Окуляри захисні типу Г,	до зносу
	Каска захисна	до зносу
	Респіратор РПГ-67	до зносу
Машиніст крана	Костюм х/б	12 місяців
	Куртка х/би (при роботах в холодну пору року)	36 місяців
	Черевики шкіряні	12 місяців
	Рукавиці комбіновані	3 місяці
	Перчатки	3 місяці
	Каска захисна	до зносу
	Респіратор РПГ-67	до зносу

## 4.5 Вентиляція

Опалювання у виробничих приміщеннях слід передбачати повітряне поєднане з припливною вентиляцією. Поверхня нагрівальних приладів має бути гладкою, легко доступною для чищення.

Технологічне устаткування, в процесі роботи якого можливі виділення шкідливих речовин в повітря виробничих приміщень, має бути обладнане місцевою витяжною вентиляцією (аспірацій ні укриття), залежною від конструкції устаткування. Робота місцевих витяжних установок має блокуватися з роботою обслуговуючого устаткування.

Об'єднання в загальну аспіраційну систему відсмоктувань від устаткування, що порошить, і устаткування, виділення смолистих речовин, що є джерелом, органічних розчинників, не допускається.

При розрахунку продуктивності аспіраційних установок повинен прийматися запас в 10% на підсоси повітря через нещільність. Продуктивність аспіраційної установки повинна розраховуватися на

При проектуванні загальнозмінної вентиляції необхідно керуватися наступною схемою ділянки приготування просочувального імпрегранту, автоклавного відкидання, распресовки механічний приплив слід подавати у верхню зону, 2/3 механічного витягу здійснювати з нижньої зони і 1/3 з верхньої

Місце забору припливного повітря слід вибирати, враховуючи троянду вітрів і джерела забруднень повітря технологічними і вентиляційними викидами розміщених на майданчику цеху, з навітряного боку по відношенню до джерел забруднення.

Для роздачі припливного повітря в приміщеннях з виділеннями пилу слід передбачати розподільників повітря з швидким загасанням швидкості приточного струменю.

Кабіни кранівників мають бути обладнані вентиляцією відповідно до



"Санітарних правил по пристрою і устаткуванню кабін машиністів кранів".

Для прибирання пилу з устаткування приміщення слід проектувати централізувати пилівбиральні установки.

Кількість аспіраційних укриттів від устаткування однакового призначення не повинна перевищувати 5. Оптимальне розрідження в аспіраційних укриттях має бути від 10 до 30 Па. Матеріали і устаткування аспіраційних систем слід підбирати з врахуванням абразивності вуглевмістника пилу. Контроль за роботою систем вентиляції повітря, а також оцінку її ефективності слід проводити відповідно до методичних вказівок "Санітарно-гігієнічний контроль систем вентиляції виробничих приміщень" N 4425-87 і з ГОСТ "ССБТ. Система вентиляційна. Методи аеродинамічних випробувань".

Параметри мікроклімату на робочих місцях відділення повинні відповідати санітарним нормам мікроклімату виробничих приміщень.

#### **4.6 Електробезпека**

Відносно небезпеки поразки людей електричним струмом, пов'язаного з дією середовища на стан ізоляції електроустаткування відділення просочування відноситься до II категорії електробезпеки, до якої відносяться приміщення з підвищеною небезпекою. Оскільки в цеху є струмопровідний пил і часткове підлогове покриття з металу, а так само високі температури.

Електротехнічний персонал підприємства повинен знати вказані правила електробезпеки в об'ємі посади або професії і мати посвідчення на відповідну кваліфікаційну групу по електробезпеці.

Неелектротехнічний персонал підприємства (машиністи крана, машиністи насосною, водії електротранспорту і ін.), професії і посади яких внесені до затвердженого технічним директором підприємства «Перелік

професій неелектротехнічного персоналу, яким необхідно привласнювати кваліфікаційну групу по електробезпеці» повинен щорічно проходити перевірку знань на кваліфікаційну групу по електробезпеці, з видачею на руки спеціального посвідчення (для 1 групи посвідчення не потрібне).

Кожен працівник підприємства, що виявив несправність в електроустаткуванні і електромережах (обірвані або пошкоджені кабелі або дроти, не закриті двері в приміщеннях підстанцій і розподільних пристроїв, в камерах трансформаторів, несправність вимикачів, відкриті рубильники, шафи, розподільні пункти або інші електротехнічні пристрої з відкритими або не захищеними струмопідводящими частками і тому подібне), повинні негайно повідомити свого майстра (керівникові) або чергового електрика

Проводити земляні роботи на території підприємства без оформлення дозволу на земляні роботи, а в охоронній зоні кабельних ліній або високовольтних ліній – без наряду-допуску забороняється.

#### **4.7 Пожежонебезпека**

Територія і споруди беруть участь у виробництві електричної продукції залежно від цих речовин температури горіння і температури займання, а також від умови їх зберігання.

Основні причини виникнення пожеж і вибухів:

- порушення нормальних режимів технологічних операцій;
- спалах мастил;
- викиди металу і гарячих шихтових матеріалів;
- неправильне ведення робіт по ремонту обладнання;
- самозагоряння деяких речовин і матеріалів;
- порушення вимог пожежної безпеки.

З урахуванням вище переліченого основними заходами щодо профілактики пожеж в цеху є строге дотримання вимог пожежного режиму такими, що всіма працюють відповідно до розроблених типових правил для промислових підприємств.

При ліквідації пожежі велике значення має узгодженість дій людей, що беруть участь в пожежегасінні. Тому кожен працівник повинен добре знати правила пожежної безпеки для відділення просочення і конкретно для робочого місця, місцезнаходження найближчого сповіщувача і номер пожежної охорони і вміти ними користуватися. Ретельне вивчення плану ліквідації аварій, виробництва, що розробляється з урахуванням специфіки.

Як вогнегасині речовини, які застосовуються для охолодження вогнищ горіння, використовують хімічну та повітряноміханічну піну, пісок. Воду не застосовують для гасіння пожеж електричних установок під напругою, рідин, що не змішуються між собою.

Протипожежне постачання - це комплекс пристроїв для подачі води до місця пожежі, також система вогнетушіння – устаткування для гасіння пожеж.

#### **4.8 Розрахунок системи вентиляції у відділенні вилуговування рудної сировини**

Системи опалювання і системи вентиляції слід встановлювати так, щоб ні тепле, ні холодне повітря не прямувало на людей. На виробництві рекомендується створювати динамічний клімат з певними перепадами показників. Температура повітря у поверхні підлоги і на рівні голови не повинна відрізнятись більш ніж на 5 градусів. У виробничих приміщеннях передбачають припливно-витяжну вентиляцію. Основним параметром, що визначає характеристики вентиляційної системи, являється кратність обміну, тобто скільки раз на годину зміниться повітря в приміщенні.

Дані для розрахунку:

- довжина цеху  $B = 120$  м;
- ширина цеху  $A = 25$  м;
- висота цеху  $H = 20$  м;
- $C = 1000$  – питома теплопровідність повітря (Дж/кг · К);
- $Y = 1,2$  – щільність повітря (міліграм/см<sup>3</sup>);
- $t_{p.m} = 20$  °С – температура на робочому місці;
- $t_{прихид} = 25$  °С – тепло від печі;
- $E = 0,64$  – коефіцієнт втрат електроенергії на тепловідвід;
- $P = 1320$  Вт – потужність ;
- $Q_c = 90$  Вт – тепlopостачання від інших джерел тепло;
- $m = 2$  – число автоклавів

Об'єм робочого приміщення розраховуємо по формулі:

$$V_{помещения} = A \cdot B \cdot H, \quad (4.1)$$

де  $V_{вент}$  – об'єм повітря, необхідний для обміну;

$V_{відв'язування}$  – об'єм робочого приміщення.

Відповідно об'єм приміщення рівний:

$$V_{відв'язування} = 120 \cdot 25 \cdot 20 = 60\,000 \text{ м}^3;$$

Необхідний для обміну об'єм повітря  $V_{вент}$  визначимо виходячи з рівняння теплового балансу :

$$V_{вент} \cdot C(t_{уход} - t_{приход}) \cdot Y = 3600 \cdot Q_{избыт}, \quad (4.2)$$

Температура виходящего повітря розраховується за формулою:

$$t_{\text{одія}} = t_{\text{д.і}} + (t - 2) \cdot t, \quad (4.3)$$

де  $t = 1 \dots 5^\circ \text{C}$  – перевищення температури на 1 м висоти приміщення;

$$t_{\text{одія}} = 20 + (20 - 2) \cdot 3 = 74 \text{ }^\circ\text{C},$$

$$Q_{\text{изб}} = Q_{\text{изб.1}} + Q_{\text{изб.2}}, \quad (4.4)$$

де  $Q_{\text{хат}}$  – надлишок тепло від електроустаткування.

$$Q_{\text{изб.1}} = E \cdot p, \quad (4.5)$$

$E = 0,64$  – коефіцієнт втрат електроенергії на тепловідводу;

$p$  – потужність,  $\sim 1320 \text{ Вт}$ ;

$$Q_{\text{эсá.1}} = 0,64 \cdot 1320 = 844,8 \text{ Вт}$$

$Q_{\text{эсá.2}}$  – теплопостачання від просочення.

$$Q_{\text{изб.2}} = m \cdot S \cdot Q_c, \quad (4.6)$$

де  $m = 2$  – число автоклавів;

$$S = 27 \text{ м}^2$$

$Q_c = 90 \text{ Вт}$  – теплопостачання від інших джерел тепло.

$$Q_{\text{изб.2}} = 2 \cdot 27 \cdot 90 = 4860 \text{ Вт} \cdot \text{м}^2,$$

$$Q_{\text{вс}} = 844,8 + 4860 = 5705 \text{ Вт}.$$

З рівняння теплового балансу виходить:

$$V_{\text{в}} = \frac{3600 \cdot Q_{\text{вс}}}{\tilde{N} \cdot (t_{\text{вн}} - t_{\text{вд}})} = \frac{3600 \cdot 5705}{1000 \cdot (74 - 25)} = 4191 \text{ м}^3 / \text{ч}.$$

Таблиця 4.3 – Об'єм повітря, що забезпечує вентиляцією

Об'єм приміщення, м	Теплота повітря, що йде °С	Теплота повітря, що приходить °С	Надлішок тепла, кВт	Об'єм повітря, що забезпечує вентиляцією, м /ч
60 000	74	25	844,8	251,46

Оптимальним варіантом є використання припливно-витяжної вентиляції. Пристрій вентиляції відповідно до вимог санітарних норм дозволяє забезпечити виділення шкідливостей від місця їх освіти і створити необхідний спрямований рух повітря в приміщенні.

## **Загальні висновки**

1. Проведено аналіз вилучення благородних металів з відходів видобутку вугілля, техногенних відходів електронної промисловості, із завзятих та бідних руд, відходів використання світлочутливих матеріалів.

2. Проведено дослідження купного методу вилучення золота з бідних золотовмісних руд. Подано технологічні варіанти застосування купчастого вилучення, встановлені механізми вилуговування золота різними водними розчинами на основі ціанідів, тіокарбамідів, тіосульфатів, гіпохлоритів.

3. Визначено переваги підземного вилуговування руд, які полягають у відсутності розкривних робіт, у можливості повної автоматизації технологічного процесу вилуговування золота, у здатності проводити процес вилуговування на значних глибинах (до 1500 м) залягання рудних тіл.

4. Досліджено кінетика сорбції золота різним вугіллям, визначено швидкості нейтралізації залишкового активного хлору у продуктивному розчині різним вугіллям.

## Перелік джерел посилання

1. Кукушкин Ю.Н. Реакционная способность координационных соединений : Химия, 1987, с.288.
2. Авдонин В.В., Бойцов В.Е., Григорьев В.М. Месторождения металлических полезных ископаемых : Трикта, 2005. с.720.
3. Анри де Кастр // <http://forisurer.com/public/10/02/19/4042>.
4. Мастюгин С. А., Кремко Е. Г., Волкова Н. А. О поведении примесей при кондиционировании золотого шлама. Тезисы докладов Международной конференции «БРМ 97» : Донецк, 1997 . с. 63.
5. Мастюгин С. А., Лебедь А. Б., Скороходов В. И. Серебряный передел технологической схемы аффинажа сплава серебряно-золотого. Тезисы докладов Международной конференции «БРМ 97» : Донецк, 1997. Ч. I. С. 163.
6. Волков С.В., Ковальчук Є.П., Отенко В.М., Решетняк О.В. Нанохімія, наносистеми, наноматеріали. Київ : Наукова думка, 2008. с.424.
7. Сергеев Г.Б. Нанохимия : КДУ, 2006. с.336.
8. Мастюгин С. А., Скопин Д. Ю., Набойченко С. С., Лебедь А. Б. Поведение примесей при растворении золото-серебряного сплава в азотной кислоте. Тезисы докладов II Международной конференции «БРМ 97» : Донецк, 1997. Ч. II. с. 53.
9. Мастюгин С., А. Козицын А. А., Плеханов К. А. Освоение технологии аффинажа драгметаллов. Тезисы докладов III Международной конференции «БРМ - 2000» : Донецк, Святогорск, 2000. с. 175.
10. Rosenberg V. Platinum Metals Review. 1971. Vol. 15, №1. p. 42.



11. Козин Л.Ф., Волков С.В. Химия и технология высокочистых металлов и металлоидов. Том 2. Физико–химические и кристаллизационные методы глубокой чистки. Киев : Наукова думка, 2003. с .351.
12. Мастюгин С. А., Ласточкина М. А., Вергизова Т. В., Грейвер Т. Н., Зырянова О. В.. Особенности поведения теллура при автоклавном окислительном выщелачивании медеэлектролитных шламов. Цветные металлы, 2012. № 6. с.29–33.
13. Меретуков М.А., Цепин М.А., Воробьев С.А., Сирков А.Г. Кластеры, структуры и материалы наноразмера : Руда и металлы. 2005.
14. Спиридонова Н. [http.kz/bullets/bullet5/008.htm/](http://kz/bullets/bullet5/008.htm/)
15. Пат.2089637, С1, 6 С 22 В 11/08, 11/00. Способ переработки золотомышьяковистых концентратов. О.Д. Хмельницкая, А.Ф. Панченко, О.В. Ланчакова. Опубликовано: 10.09.97. Бюл. № 25.
16. Козин Л.Ф. Электроосаждение и растворение многовалентных металлов. Киев : Наук. думка, 1989. с.464.
17. Мастюгин С. А., Набойченко С. С. Переработка медеэлектролитных шламов: эволюция технологии. Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. 2012. № 5. с.15–21.
18. Бочай А.В., Галецкий Л.С., Кулиш Л.А. Проблемы золотоносности недр Украины. Киев : Отделение наук о Земле НАН Украины. с.20–48.
19. Латыш И.К. Серебро в природе (геохимия и минералогия). Киев : АртЭ Ко, 1997. с.136.
20. С. А. Мастюгин, К. А. Плеханов, Н. А. Волкова, В. А. Дмитриев. Получение товарного золота на АО «Уралэлектромедь» по комбинированной схеме: гидрохимия – электролиз. БРМ 2000 : тезисы докладов III Международной конференции. Донецк. Святогорск, 2000. с.178.
21. С. А. Мастюгин, О. В. Нечвоглад, В. М. Чумарев, Е. Н. Селиванов. Технология переработки концентрата селенида серебра. Химическая технология. 2013. № 11. с. 688–692.

22. Тыкочинский Д.С. Благородные и редкие металлы. Сборник информационных материалов международной конференции «БРМ-94» 19-22 сентября 1994 г., г. Донецк. Часть III. Донецк, 1994 г.
23. Мастюгин С. А., Мамяченков С. В., Анисимова О. С., Воинков Р. С. Переработка хвостов флотации медеелектролитного шлама. Цветные металлы. 2013. № 11. с. 51–54.
24. Мастюгин С. А., Громов О. Г., Савельев Ю. А., Куншина Г. Б., Локшин Э. П., Калинин В. Т. Получение металлического серебра из его халькогенидов.
25. Мастюгин С. А. Козицын А. А., Плеханов К. А. Освоение технологии аффинажа драгметаллов на АО «Уралэлектромедь». Тезисы докладов III Международной конференции «БРМ – 2000». Донецк Святогорск, 2000. с. 175.
26. Fagan R.K. Extract. Met. Gold and Base Metals: Proc. Int. Conf. Extract. Met. Gold and Base Metals, Kalgoorlie, Oct. 26–28. Melbourne, 1992. p. 137–141.
27. Milazzo G., Caroli S. Tables of Standard Potentials. New York. J. Willey and Sons, 1978. p.421.
28. Zegarra C.R., Huyhua J.C, Gundiler I.H. Precious and Rare Metal Technologies. Proceed. Symp. Precious and Rare Metals Albuquerque, N.M., U.S.A. April 6–8, 1988. Amsterdam, New York, 1989. p. 209–223.
29. Murthy D.S. R., Dey M.L, Chowdhury S.K.R. a.o. Extract. Met. Gold and Base Metals: Proc. Int. Conf. Extract. Met. Gold and Base Metals, Kalgoorlie, Oct. 26–28. Melbourne, 1992. p. 329–332.
30. Foo K.A. Gold Forum Technol. and Pract. World Gold 89 Prod Joint int. Meet. Between SME and IMW. Reno, New., Nov.5–8, 1989. Littleton (Colo), 1989. p. 233–250.
31. Turgood C.P., Kirk D.W., Foulker F.R., Graydon W.E. J. Electrochem. Soc. – 1981. V. 128, N 8. – P. 1980-1985.
32. Кумок В.Н., Кулешова О.М., Карабин Л.А. Производство растворимости : Наука, 1983. с. 267.
33. Козин Л.Ф. Амальгамная пирометаллургия. Алма–Ата : Наука, 1973. с.270.

34. Козин Л.Ф., Нигметова Р.Ш., Дергачева М.Б., Термодинамика бинарных амальгамных систем. Алма-Ата : Наука, 1977. с.344.
35. Козин Л.Ф., Нигметова Р.Ш., Дергачева М.Б. Термодинамика бинарных амальгамных систем. Алма-Ата : Наука, 1977. с. 344.
36. Пат. 5169503 США, МКИ5 С 25 С 1/00. Способ извлечения благородных металлов из руд.
37. Марков Б.Ф., Волков С.В., Присяжный В.Д., Козин Л.Ф., Подафа Б.П. и др. Термодинамические свойства расплавов солевых систем. Справочное пособие. Киев : Наукова думка, 1985. с. 172.
38. Cordoba E.M., Pinson J.E., Pedraza J.E. Clean Technol. Meneng Ind. Proc. 3rd Int. Conf. Clean Techonol. Mining Ind. Santiago. May 15-17, 1996. Conceptcion, 1996. P. 99-111.
39. Козин Л.Ф. Электроосаждение и растворение многовалентных металлов. Киев : Наукова думка, 1985. с. 464.
40. Лодейщиков В.В. Подземное выщелачивание золота из руд и песков. Золотодобыча. 2000. № 25. С. 3-4.
41. Козин Л.Ф., Волков С.В. Химия и технология высокочистых металлов и металлоидов. Том 1. Химические и электрохимические методы глубокой очистки. Киев : Наукова думка, 2002. с.542 .
42. Седов Н.П. Подземное выщелачивание золота на месторождении. Долгий мыс. Золотодобыча. 2005. № 77. С. 7-9.
43. Середин В.В. Au-PGE-минерализация на территории Павловского бурогоугольного месторождения. Геология рудных месторождений. 2004. № 1. С. 40-71.
44. Молчанов В.П., Медков М.А., Юдаков А.А. Основы технологии извлечения благородных металлов из углеродсодержащих техногенных образований. Современные проблемы обогащения и глубокой комплексной переработки минерального сырья. Матлы мждунар. совещания. 2008. С. 272-274.
45. Патент № 2 441 079. Способ извлечения благородных металлов из

упорных и бедных руд. Низов Василий Александрович

.Опубликовано: 27.01.2012 Бюл. № 3.

46. Патент № 2 109 826 C1C22B11/00, 11/08 . Способ извлечения золота и серебра из материала, содержащего цветные металлы и железо. Автор(ы): А.М. Халемский, С.А. Паюсов, С.А.Кадников, А.Г. Таланов, Ю.С.Тумашов. Опубликовано: 27.04.1998.

47. Патент № 2065502 C22B11/00, 11/02. Способ извлечения платиновых металлов из содержащего их материала/ Автор(ы): Ермаков А.В., Кузьменко Г.Ф., Богданов В.И., Тимофеев Н.И., Дмитриев В.А. Опубликовано: 20.08.1996.

48. Стрижко Л.С. Металлургия золота и серебра. Уч. пособие для вузов, 2001. – с. 336.

49. Теляков А.Н. Разработка эффективной технологии переработки промышленного сырья, содержащего благородные металлы. А.Н.Теляков, С.А. Рубис, Д.В. Горленков. Записки Горного института. Т.192 стр. 88-90. ISSN 0135-3500.