



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК
C02F 1/78 (2006.01)
C02F 1/32 (2006.01)
C01C 3/08 (2006.01)
C01C 3/12 (2006.01)
C02F 101/18 (2006.01)
C02F 103/16 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012130825/05, 18.07.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
18.07.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 18.07.2012

(43) Дата публикации заявки: 27.01.2014 Бюл. № 3

(45) Опубликовано: 20.08.2014 Бюл. № 23

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2154613 C1, 20.08.2000. RU 2130898 C1, 27.05.1999. RU 2337070 C2, 10.09.2004. RU 2031851 C1, 27.03.1995. US 5415785 A, 15.05.1995. US 6264847 A, 24.07.2001. US 6187206 B1, 13.02.2001. CN 101254988 A, 03.09.2008

Адрес для переписки:

620002, г.Екатеринбург, ул. Мира, 19, УрФУ,
Центр интеллектуальной собственности, Т.В.
Маркс

(72) Автор(ы):

Лобанов Владимир Геннадьевич (RU),
Кузас Евгений Александрович (RU),
Набиуллин Фарит Миннихметович (RU),
Начаров Владимир Борисович (RU),
Филонов Николай Александрович (RU),
Русских Александр Алексеевич (RU),
Хафизов Мунир Разифович (RU),
Викулов Василий Иович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования "Уральский
федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина" (RU)

(54) СПОСОБ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ЦИАНИСТЫХ РАСТВОРОВ

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано в металлургии благородных металлов, в том числе при обезвреживании сбросных цианистых растворов, образующихся при извлечении золота из коренных руд. Способ включает добавление к сбросным цианистым растворам соединений железа (2+) и обработку электроимпульсами высокого напряжения с удельным расходом энергии не более 100 кДж/моль. В качестве

соединений железа (2+) используют пирит в количестве 10-100 кг на 1 т раствора. Полученную смесь обезвреженного раствора и пирита после электроимпульсной обработки подают на флотацию золотосодержащей сульфидной руды. Предлагаемый способ позволяет снизить расход электроэнергии на обезвреживание цианистых растворов и сократить потери золота со сбросом. 1 з.п. ф-лы, 1 табл., 1 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C02F 1/78 (2006.01)
C02F 1/32 (2006.01)
C01C 3/08 (2006.01)
C01C 3/12 (2006.01)
C02F 101/18 (2006.01)
C02F 103/16 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2012130825/05, 18.07.2012**

(24) Effective date for property rights:
18.07.2012

Priority:

(22) Date of filing: **18.07.2012**

(43) Application published: **27.01.2014** Bull. № 3

(45) Date of publication: **20.08.2014** Bull. № 23

Mail address:

**620002, g.Ekaterinburg, ul. Mira, 19, UrFU, Tsentr
intellektual'noj sobstvennosti, T.V. Marks**

(72) Inventor(s):

**Lobanov Vladimir Gennad'evich (RU),
Kuzas Evgenij Aleksandrovich (RU),
Nabiullin Farit Minniakhmetovich (RU),
Nacharov Vladimir Borisovich (RU),
Filonov Nikolaj Aleksandrovich (RU),
Russkikh Aleksandr Alekseevich (RU),
Khafizov Munir Razifovich (RU),
Vikulov Vasilij Iovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego
professional'nogo obrazovaniya "Ural'skij
federal'nyj universitet imeni pervogo Prezidenta
Rossii B.N. El'tsina" (RU)**

(54) DECONTAMINATION OF CYANIDE SOLUTIONS

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: invention can be used in metallurgy of noble metals, including decontamination of waste cyanide solutions formed in extraction of gold from ledge ore. Proposed method comprises addition of waste cyanide solutions of iron compounds (2+) and processing by high voltage electric pulses at specific power rate of not over 100 kJ/mol. Compounds of iron

(2+) represent pyrite in amount of 10-100 kg per 1 ton of solution. Obtained mix of decontaminated solution and pyrite is fed after electric pulse processing for flotation of gold-bearing sulphide ore.

EFFECT: electric power saving, lower gold losses with wastes.

2 cl, 1 tbl, 1 ex

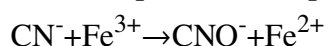
Самый распространенный способ извлечения золота из коренных руд и концентратов включает обработку цианистыми растворами с концентрацией цианида от 0,1 до 10 г/л. После извлечения золота из продуктивного раствора цементацией или сорбцией растворы чаще всего возвращают на повторное использование, реже - вместе с хвостами цианирования направляют в отвал. При обороте цианистых растворов в них накапливаются примеси, осложняющие выщелачивание золота, поэтому часть растворов приходится сбрасывать.

Перед сбросом цианистые растворы и пульпы в обязательном порядке подвергают обезвреживанию - окислительной обработке с целью перевода циан-иона в нетоксичную форму. Обезвреживание стоков рекомендуется вести до предельно допустимых концентраций (ПДК), утвержденных действующим законодательством.

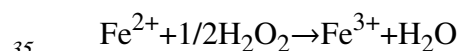
Известно множество методов нейтрализации цианистых растворов: подкисление растворов с отгонкой и регенерацией синильной кислоты; перевод цианидов в нерастворимые и относительно безвредные соединения, например с Fe²⁺; окисление хлором, гипохлоритом, озоном или электролизом с помощью постоянного тока, сорбцией на иониты (/1/ *Металлургия благородных металлов: В 2-х кн. Кн. 1 / Ю.А. Котляр, М.А. Меретуков, Л.С. Стрижко. - М.: МИСИС, «Руда и металлы», 2005. г., - 432 с.; /2/ Масленицкий И.Н., Чугаев Л.Г. *Металлургия благородных металлов. - М.: Metallurgia, 1987. - 366 с.; /3/ Меретуков М.А., Орлов А.М. *Металлургия благородных металлов. Зарубежный опыт. - М.: Metallurgia, 1990. - 416*). Каждый из указанных методов имеет свои недостатки, главными из которых являются высокие затраты на обезвреживание и низкая скорость процессов.**

Известен способ очистки сточных вод от цианидов, выбранный в качестве прототипа и включающий окислительную обработку в присутствии соединений железа (3+) (/4/ RU 2154613 C1, 20.08.2000). Данный способ основан на разложении цианидов под воздействием смеси соединений железа и перекиси водорода в определенной пропорции и позволяет обеспечить очистку воды от цианида, уменьшить эксплуатационные расходы и снизить себестоимость очистки.

Химизм указанного способа сводится к окислению цианида ионами трехвалентного железа и перекиси водорода. Основным окислителем является катион железа (3+):



Роль перекиси водорода сводится к регенерации железа (3+) и поддержанию требуемого окислительного потенциала системы:



Основным недостатком прототипа является необходимость в использовании перекиси водорода и недостаточно высокая степень обезвреживания цианидов. Золото, присутствующее в обезвреживаемом растворе, теряется со сбросным раствором.

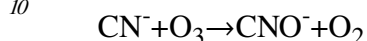
Настоящее изобретение направлено на устранение указанных недостатков и основано на исключении расхода перекиси, использовании более эффективного варианта окисления и дополнительном извлечении золота из обезвреженного раствора.

Указанный технический результат достигается при использовании способа обезвреживания цианистых растворов, включающего обработку растворов соединениями железа, отличающегося тем, что в исходный раствор вводят соединения железа (2+) и обрабатывают электроимпульсами высокого напряжения с удельным расходом энергии не более 100 кДж/моль. В частности, в качестве источника железа в обезвреживаемый раствор добавляют пирит в количестве 10-100 кг на 1 т раствора, а смесь обезвреженного раствора и пирита после электроимпульсной обработки подают

на флотацию золотосодержащей сульфидной руды.

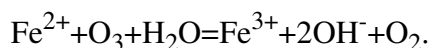
В основе предлагаемого способа обработка обезвреживаемого раствора электроимпульсами высокого напряжения. При импульсах высоковольтного разряда образуется дуга с температурой более 5000°C, сопровождаемая ультрафиолетовым излучением. В результате действия указанных факторов происходит разложение воды с образованием газообразного кислорода O₂ и озона O₃.

Опыты показали, что кислород в условиях электроимпульсного разряда и, особенно, озон выступают в роли сильнейших окислителей, действие которых обеспечивает глубокое и быстрое разложение простых цианидов

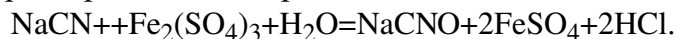


и других соединений в стоках золотоизвлекательных фабрик. При этом достигается высокая скорость и глубина обезвреживания.

Вместе с тем, озон относительно неустойчив и в водных растворах быстро разлагается с образованием кислорода, выделяющегося в атмосферу. Установлено, эффективность при использовании электроимпульсного обезвреживания возрастает, если высокий окислительный потенциал озона будет направлен на синтез какого-либо устойчивого продукта, обладающего окислительным потенциалом, достаточным для окисления цианида. Из числа доступных указанному условию соответствуют соединения на основе железа, например сульфат или гидроксид Fe²⁺. Под действием озона происходит образование Fe³⁺:

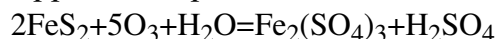


Образующийся молекулярный кислород усиливает образование трехвалентного железа, хоть и заметно меньшей скоростью. Соединения Fe³⁺, как растворимые - Fe₂(SO₄)₃, так и нерастворимые - Fe(OH)₃, в соответствии с термодинамическими характеристиками и практическими данными окисляют циан-ион с высокой скоростью:



В присутствии катионов железа (3+) в системе скорость обезвреживания цианидов резко возрастает. Эффективность электроимпульсного обезвреживания оценивают, как количество энергии, достаточное для полного разложения цианидов в единице объема исходного раствора. Количество энергии, выделяемое в единичном высоковольтном импульсе, принято измерять в кДж на 1 л раствора. С учетом этого показателя, количества импульсов в 1 секунду и продолжительности обработки удельный расход энергии на обезвреживание измеряют в кДж на 1 литр раствора. Опыты показали, что в присутствии соединений железа эта величина не превышает 100 кДж/л.

В качестве источника железа можно использовать растворимые соли, а также его труднорастворимые соединения. Исследования показали, что сульфиды железа - пирит и пирротин энергично окисляются озоном:



и, в конечном итоге, способствуют обезвреживанию цианида. С учетом установленной возможности для нейтрализации цианидов целесообразно использовать не представляющие ценности пиритные концентраты, например хвосты обогащения цветных металлов или хвосты цианистого выщелачивания золота из таких концентратов. Оптимальное отношение массы добавляемого пирита и раствора, как показали опыты, находится в пределах 10-100 кг на 1 т обезвреживаемого раствора. Большая добавка пирита положительного эффекта уже не приносит.

В обезвреживаемых растворах цианистого выщелачивания руд и концентратов неизбежно содержится незначительное количество золота. При разрушении цианистых комплексов, в частности, электроимпульсной обработкой растворов золото частично восстанавливается и переходит в твердую фазу в виде мельчайших частиц. Частично
5 остается в растворе в составе менее прочных комплексов с лигандами, которые в микроколичествах могут присутствовать в системе, например, с хлор-ионом. Представляется целесообразным это золото, по-возможности, извлечь из пульпы нейтрализации (смеси обезвреженного раствора и пирита). Исследованиями установлено, что флотацией в обычных режимах в концентрат извлекаются частицы металлического
10 золота. Растворенное золото, которое с флотореагентом-собирателем (ксантогенатом) образует гидрофобные частицы труднорастворимых соединений и также концентрируется во флотоконцентрате.

При наличии на предприятии отделения флотации исходной руды, проводимой с целью выделения сульфидного золотосодержащего концентрата, пульпу нейтрализации
15 следует направить в схему флотации. При этом обеззараженная от цианидов вода используется для технологических нужд, а золото из сбрасываемого раствора концентрируется в товарном концентрате и извлекается при последующих операциях.

Примером реализации предлагаемого способа являются результаты следующих опытов.

20 Обратные цианистые растворы после извлечения из них золота цементацией (маточные растворы) имели $pH=10,4$ и содержали в сумме 300 мг/л свободного и связанного цианида и 0,05 мг/л золота. Этот раствор подвергали обезвреживанию различными методами, включая обезвреживание гипохлоритом и обработкой смесью железа (3+) и перекиси водорода по способу прототипа и по предлагаемому способу.

25 Обработку электроимпульсами проводили на опытно-промышленной установке, включающей генератор наносимпульсов с мощностью энергии в каждом импульсе 2 кДж и реактор периодического действия объемом 10 л. В реактор загружали 5 л обезвреживаемого раствора и пиритный концентрат с содержанием пирита 92%. После заданной продолжительности обработки от раствора отбирали пробу и определяли в
30 ней остаточное содержание цианида и золота. Результаты опытов представлены в таблице.

№ опыта	Расход энергии, кДж/л	Расход пирита на 1 л раствора, г	Остаточное содержание CN ⁻ , мг/л	Остаточное содержание золота, мг/л
35 1	10	5	70	0,05
2	20	10	23	0,05
3	40	20	5,7	0,04
4	80	40	0,7	0,02
5	100	50	0,5	0,01
6	120	70	0,5	0,01
40 7	100	FeSO ₄ - 10 г/л	0,9	0,01
8	Прототип Fe ₂ (SO ₄) ₃ +H ₂ O ₂		8	0,13
9	Хлорная известь		3,5	0,04

Сопоставительный анализ известных технических решений, в т.ч. способа, выбранного
45 в качестве прототипа, и предлагаемого изобретения позволяет сделать вывод, что именно совокупность заявленных признаков обеспечивает достижение усматриваемого технического результата. Реализация предложенного технического решения дает возможность снизить затраты на обезвреживание, степень обезвреживания и сократить потери золота со сбросом.

Формула изобретения

1. Способ обезвреживания цианистых растворов, включающий обработку растворов соединениями железа, отличающийся тем, что в исходный раствор вводят соединения
5 железа (2+) и обрабатывают электроимпульсами высокого напряжения с удельным расходом энергии не более 100 кДж/моль.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в обезвреживаемый раствор добавляют пирит в количестве 10-100 кг на 1 т раствора, а смесь обезвреженного раствора и пирита после электроимпульсной обработки подают на флотацию золотосодержащей
10 сульфидной руды.

15

20

25

30

35

40

45