

АКТИВИРОВАННЫЕ УГЛИ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ В ПРОЦЕССАХ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА

© К. К. Кишибаев,¹ Р. Р. Токпаев,¹ А. А. Атчабарова,¹ С. А. Ефремов,¹
Н. Л. Воропаева,² María José Fernández-Sanjurjo,⁴ С. В. Нечипуренко,¹
М. К. Наурызбаев,¹ Х. С. Тасибеков,³ В. В. Карпачев²

¹ Центр физико-химических методов исследования и анализа
Казахского национального университета им. аль-Фараби, Алматы

² Всероссийский научно-исследовательский институт рапса, Липецк

³ Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы

⁴ Dep. Edafología e Química Agrícola. EPS. University of Santiago de Compostela, Lugo, Spain
E-mail: kanagat_kishibaev@mail.ru

Поступило в Редакцию 16 февраля 2016 г.

Исследованы морфология и структура активированных углей, полученных из широкого набора углеродсодержащего растительного и минерального сырья, определены их физико-химические характеристики. Выполнены исследования по сорбции золота из промышленных растворов с различным значением pH с использованием активированных углей на основе древесины березы, скорлупы кокосовых орехов и даже на основе шунгита. Представлены результаты по десорбции золота из активированных углей раствором NaOH.

Активированный уголь является углеродсодержащим адсорбентом, который имеет развитую пористую структуру и большую площадь поверхности. Активированный уголь может быть получен практически из любого углеродсодержащего материала физическими или химическими методами активации [1–6].

Перспективным источником сырья для получения сорбентов могут служить отходы шунгитовых пород Восточного Казахстана, направляемые в отвалы при добыче полиметаллических руд. Кроме того, сорбенты могут быть получены из первичных отходов различного углеродсодержащего растительного сырья, рисовой шелухи, абрикосовых косточек, скорлупы кокосовых орехов, соломы различных сельскохозяйственных культур, початков кукурузы, древесины (щепы) деревообрабатывающей промышленности и продуктов их переработки (фурфурола и т. п.), а также каменных углей и других источников. Это

существенно повышает интерес к разработке новых эффективных видов сорбентов, которые могут использоваться как в анализе, так и в технологии извлечения золота. В настоящее время практически все золотоперерабатывающие предприятия для извлечения золота из сложных промышленных растворов используют активные угли [7].

Использование активированного угля для извлечения золота из цианистых растворов получило широкое признание в горнодобывающей промышленности. В результате практических и теоретических достижений в последние годы углеродный процесс извлечения в пульпе стал предпочтительным методом для добычи золота из золото-цианидных суспензий или разбавленных растворов. В этом процессе растворенное золото адсорбируется на активированном угле непосредственно из цианидной пульпы [1, 8–11]. Следующим шагом является элюирование адсорби-

рованного золота из активированного угля с использованием эффективных элюентов. Существуют три основных метода элюирования, которые используются в промышленности: 1) процесс Задра, 2) способ Англо-Американской исследовательской лаборатории (ААИЛ), 3) использование органических растворителей, таких как ацетонитрил или метанол [1].

В процессе элюирования Задра горячие растворы 1%-ного гидроксида натрия и 0.2%-ного цианида натрия рециркулируют через активированный уголь, на котором адсорбировалось золото, до 72 ч при 95–100°C и атмосферном давлении, для десорбции ионов золота. В процессе ААИЛ активированный уголь после сорбции золота вводят в контакт с 5%-ным цианидом натрия и 1%-ным гидроксидом натрия с последующим элюированием в течение 8–12 ч с горячей деионизированной водой при 100–120°C. Процессы Задра и ААИЛ эффективны в десорбции золота из активированных углей, но эти процессы ограничены высоким потреблением энергии, высокими капитальными затратами, давлением, длительным временем элюации, а также использованием высоких концентраций цианида натрия.

Другие попытки извлечь золото из активированного угля были направлены на развитие метода, реализуемого при более низких температурах, чем процессы элюирования Задра или ААИЛ. Эти методы, как правило, используются с применением сильно разбавленных оснований или смесей органических растворителей [12–15].

Основными преимуществами активированного угля являются его высокая селективность по отношению к золоту и цветным металлам, простота элюирования и большой размер частиц [16]. Следует отметить, что физические и химические свойства используемых активированных углей могут сильно повлиять на адсорбцию золота. Основными требованиями к активированному углю, предназначенному для использования в процессе извлечения золота, являются: 1) высокая производительность адсорбции, 2) высокая скорость адсорбции, 3) хорошая устойчивость к истиранию. Второе свойство очень важно при сорбции золота из пульпы [17].

Скорлупа кокосового ореха является наиболее широко используемым сырьем в мире для производства активированного угля, подходящего для применения в пульпах. Однако увеличение производства золота требует применения других источников сырья для получения активированных углей. Изобилие, легкая доступность, возобновляемость и низкая стоимость

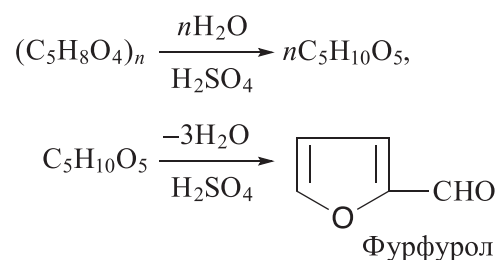
сельскохозяйственных отходов, таких как косточки фруктов, рисовая шелуха и т. д., делают их реальными кандидатами в качестве сырья для получения активированного угля [17–19].

В Казахстане большинство активированных углей импортируется из Китая, Российской Федерации и Нидерландов. Тем не менее существует возможность для уменьшения импорта активированных углей с использованием имеющихся сырьевых источников внутри страны для производства углеродных материалов. Отходы сельского хозяйства и пищевой промышленности, полученные от выращивания и переработки сельскохозяйственного сырья, такие как косточки миндаля, абрикоса или фисташки, кукурузные початки, древесина, являются неотъемлемым и перспективным сырьем для получения активированных углей.

Целью настоящей работы являлось получение активированных углей на основе сополимеров фурфурола, растительного и минерального сырья, изучение физико-химических характеристик, исследование морфологии и структуры с помощью сканирующей электронной микроскопии полученных активированных углей, а также апробация полученных сорбентов для сорбции золота из промышленных цианидных растворов.

Экспериментальная часть

Фурфурол — альдегид, производное фурана:



Фурфурол получают при кипячении с серной кислотой растительных сельскохозяйственных отходов (стебли подсолнечника, соломы, отрубей), а также древесины. При этом происходит гидролиз гемицеллюлозы, полисахаридов клеток растений. Образующаяся пентоза под действием серной кислоты подвергается обезвоживанию, и образуется фурфурол из полученного фугата. Фурфурол отгоняется вместе с парами воды [20].

Углеродные сорбенты сферической формы получали путем смешивания раствора полиэфирной смолы

в фурфуроле в кислой среде и диспергированием смеси в слой вязкой жидкости при комнатной температуре с обеспечением гелеобразования смеси. Полученный продукт подвергали карбонизации при $850 \pm 50^\circ\text{C}$ и активировали парогазовой смесью. Сорбенты имели сферическую форму 2–4 мм в диаметре, цвет — от серого матового до глянцевого черного.

Для приготовления сорбентов использовали шунгитовую породу (месторождение Бакырчик). Шунгитовая порода дробилась до фракции 71 мкм, затем обогащалась методом пенной флотации по углероду. Процесс флотации проводили на флотомашине ФМ-1М (Россия) в одну стадию. Навеску исходной породы массой 1.5 кг помещали в камеру флотомашинной емкостью 3 дм³, наполненную водой; в течение 10 мин проводили барботаж пульпы. Пульпу с флотореагентами барботировали в течение 10 мин без подачи воздуха, затем подавали воздух со скоростью $15 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$. С момента подачи воздуха проводили съем пены в течение 25–30 мин, после чего выход пены резко снижался и цвет пульпы изменялся от черного к серому. При повторной чистке в одну стадию содержание углерода в концентрате достигает 40.0%. После чего проводили кислотно-основное обогащение флотоконцентрата — поэтапное кипячение в растворе щелочи (NaOH 1:1) и затем в растворе азотной кислоты (HNO₃ 1:1).

Сорбенты готовили путем брикетирования методом формования через фильеру диаметром 2 мм. Далее шунгитовые гранулы подвергали термической обработке в инертной атмосфере аргона при температуре 800°C . Термическая обработка необходима для увеличения механической прочности сорбента и развития его удельной поверхности. Вследствие этого достигается механическая прочность до $42 \text{ кгс} \cdot \text{см}^{-2}$. Следующей стадией приготовления сорбентов являлась активация острым водяным паром при $800\text{--}850^\circ\text{C}$, вследствие чего увеличивалась их удельная поверхность (до $180\text{--}270 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$). На рис. 1 представлена схема установки для парогазовой активации.

Увеличение удельной поверхности происходило за счет выгорания неструктурированного углерода в брикетах [21].

Методика приготовления активированных углей на основе растительного сырья включала следующие стадии: 1) дробление растительного сырья до частиц 1–2 мм, 2) термическая обработка дисперсной системы в инертной атмосфере аргона при температу-

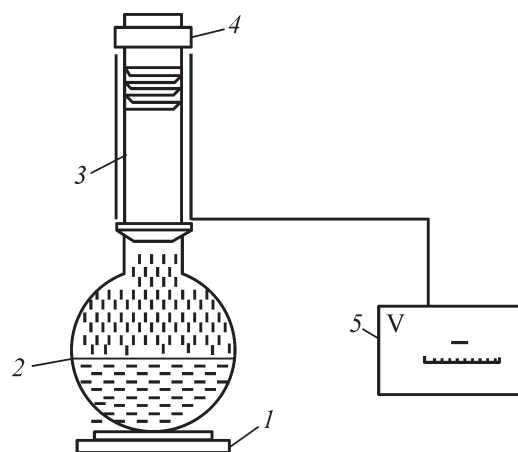


Рис. 1. Принципиальная схема установки для парогазовой активации острым паром.

1 — нагреватель, 2 — сосуд с водой, 3 — реактор термоизолированный с нагревателем и заглушкой, 4 — измерительные приборы, 5 — ЛАТР.

ре 700°C , 3) активация острым водяным паром при $800\text{--}850^\circ\text{C}$.

Удельную поверхность сорбентов определяли методом БЭТ на анализаторе удельной поверхности «Сорбтометр» (ЗАО «Катакон», Новосибирск, РФ). По изменению теплопроводности газового потока, проходящего через трубку с измеряемым образцом, определяли количество азота, адсорбированного поверхностью сорбента из газовой смеси при охлаждении его жидким азотом и десорбированного при последующем разогревании образца до комнатной температуры. Изменяя концентрацию адсорбируемого газа (азота) в смеси, получали несколько значений адсорбции, соответствующих разным концентрациям азота. Далее строили изотерму адсорбции и по площади пика вычисляли удельную поверхность образца [22].

Изучение объемных характеристик сорбентов проводили на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Quanta 3D 200i Dual system (FEI Company, США).

Методика эксперимента по определению прочности на истирание в барабане описана в работе [23]. Образец углеродного сорбента отсеивали на сите № 20 с диаметром ячеек 0.5 мм, высушивали в термостате при 100°C в течение 3 ч, затем охлаждали в эксикаторе. 100.00 г (с точностью 0.01 г) углеродного сорбента взвешивали и помещали в барабан. Барабан вращали в течение 30 мин со скоростью $60 \pm 5 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$. После испытания образец вновь отсеивали на сите № 20 с диаметром ячеек 0.5 мм. Материал, оставшийся

в решетке, взвешивали. Потери при истирании Y (%) определяли по формуле

$$Y = \left(\frac{P_1 - P_2}{P_1} \right) \cdot 100,$$

где P_1 — начальная масса углеродного сорбента; P_2 — масса, оставшаяся в решетке.

Извлечение золота сорбентами статическим методом проводили с использованием промышленных цианидных растворов.

Навески активных углей массой 1.0 г засыпали в колбы. В колбу добавляли 100 мл цианистого раствора золота. Сорбцию проводили при периодическом перемешивании раствора при комнатной температуре. Из раствора через определенные промежутки времени отбирали пробы для определения содержания металлов в растворе. Содержание золота и сопутствующих металлов до и после сорбции определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на атомно-абсорбционном спектрометре Shimadzu AA-6200 (Япония).

Для определения статической обменной емкости сорбентов по золоту использовался метод переменных объемов. Сорбцию проводили при постоянных массах навесок сорбентов (0.5 г) и при варьировании объемов промышленного раствора (20–500 мл). Для

построения изотерм сорбции использовали зависимость между количеством поглощенного золота единицей массы сорбента и равновесной концентрацией золота в растворе.

Концентрацию ионов водорода в растворах контролировали с помощью иономера Consort C933 с комбинированным стеклянным электродом, стандартизованным по буферным растворам.

Десорбцию золота с углеродсодержащих сорбентов проводили методом элюации. В качестве элюентов использовали NaOH (4 г·л⁻¹). Навеску сорбента массой 0.2 г засыпали в колбу и приливали 20 мл элюента. Десорбцию проводили в статическом режиме при постоянном перемешивании в течение 1 ч. Перемешивание осуществляли на нагревающем и перемешивающем устройстве C-MAG HS7 при нагревании до 100, 140 и 170°C. Концентрацию ионов золота в десорбате определяли атомно-абсорбционным методом.

Обсуждение результатов

В табл. 1 представлены результаты физико-химических характеристик активированных углей на основе сополимеров фурфурола, растительного и минерального сырья.

Как следует из данных табл. 1, активированные угли на основе сополимера фурфурола существенно превосходят углеродные адсорбенты на основе отходов

Таблица 1

Физико-химические характеристики активированных углей на основе древесины березы, скорлупы кокосовых орехов, сополимеров фурфурола и шунгита

Показатель	Сорбент			
	на основе древесины березы (БС)	на основе скорлупы кокосовых орехов (КС)	на основе сополимера фурфурола (ФС)	на основе шунгита (ШС)
Удельная поверхность, м ² ·г ⁻¹	950	1100	653	246
Содержание золы, %	6.00	2.50	0.23	27.56
Прочность на истирание, %	38	92	98	81
Сорбционная активность по иоду, %	56.93	58.83	23.51	16.91
Предельный объем сорбционного пространства, см ³ ·г ⁻¹	0.44	0.56	0.45	0.24

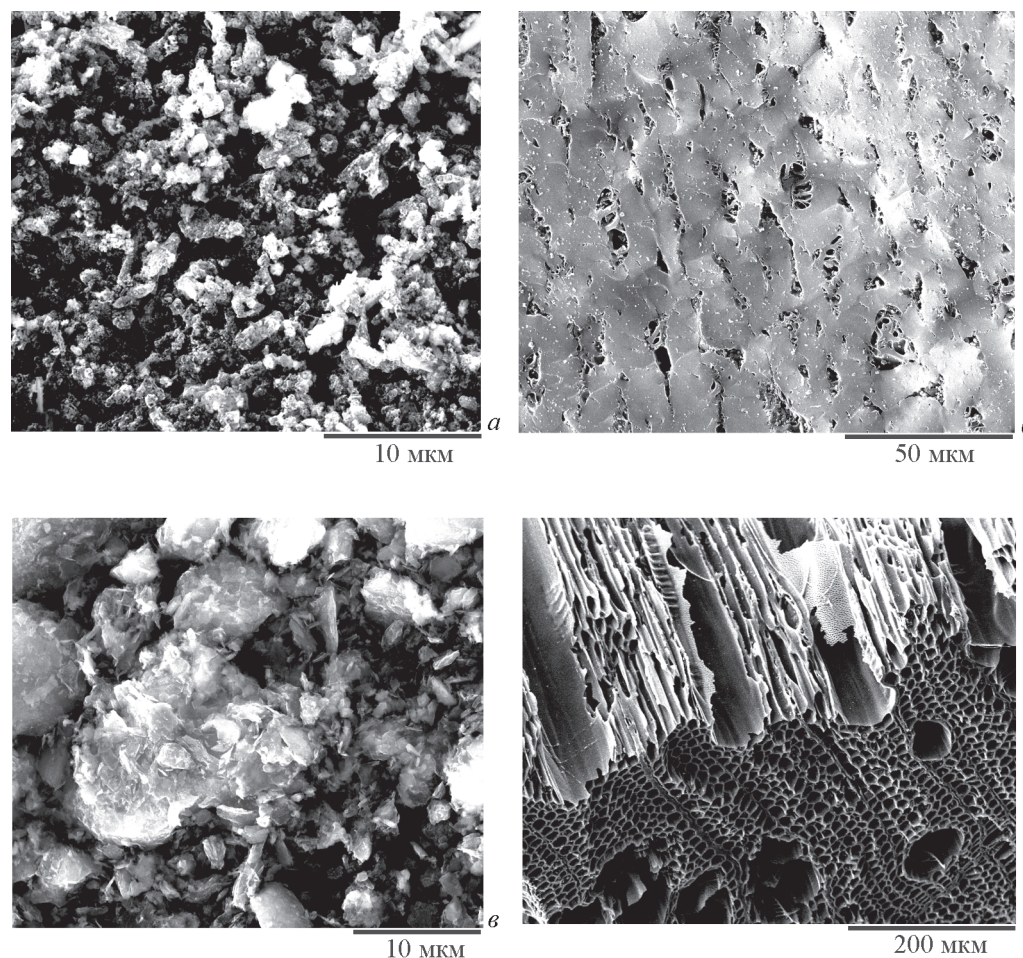


Рис. 2. Микроснимки активированных углей на основе сополимера фурфуrolа (а), скорлупы кокосового ореха (б), шунгита (в), древесины березы (г).

растительного (древесина березы, скорлупа кокосовых орехов) и минерального сырья (шунгита) по прочностным свойствам и низкому содержанию золы.

Активированный уголь на основе сополимера фурфуrolа обладает высокой механической прочностью, что имеет большое значение для регенерации и возврата его в технологический процесс.

Измерения удельной поверхности активированных углей методом БЭТ показали, что активированный уголь КС имел удельную поверхность $1100 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, БС — $950 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, ФС — $653 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, наименьшую удельную поверхность имел активированный уголь ШС — $246 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

На рис. 2 представлены результаты электронно-микроскопического исследования полученных активированных углей.

Поверхности сорбента на основе сополимера фурфуrolа и активированного угля на основе шунгита име-

ют хлопьевидную структуру с большим количеством пор. Размер пор изменяется в пределах от 20 нм до 2 мкм для фурфуrolьного активированного сорбента и от 30 до 50 нм для активированного угля на основе шунгита. Поверхности активированных сорбентов на основе скорлупы кокосовых орехов и древесины березы имеют трещиновидную структуру с большим количеством пор. Размер пор изменяется от 2 до 10 нм для КС и от 2 до 30 нм для БС. Такое различие в структурах связано с различиями в природе формирования углеродного каркаса исходных материалов.

На рис. 3 приведены кинетические кривые степени извлечения золота из промышленных растворов на активированных углях на основе сополимера фурфуrolа, скорлупы кокосовых орехов, шунгита и древесины березы в зависимости от времени проведения сорбции. Как следует из рис. 3, углеродсодержащие сорбенты имеют разную сорбционную способность и скорость извлечения золота из промышленного рас-

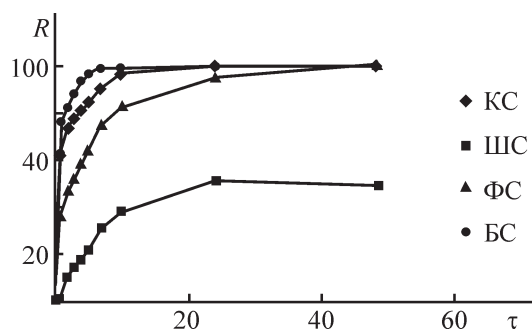


Рис. 3. Кинетические кривые извлечения R (%) золота из промышленных растворов на полученных активированных углях.

$c_{\text{Au}} = 10.2$, $c_{\text{CN}^-} = 0.1 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$; pH 10; т:ж = 1:100.
 τ — время сорбции (ч).

твора. Если расположить сорбенты по уменьшению скорости сорбции золота, то получим ряд березовый активированный уголь > кокосовый > фурфурольный > шунгитовый. Сорбция на БС происходит быстрее, чем на других активированных углях. Уже через 1 ч проведения эксперимента березовый активированный уголь извлекает до 76.5% золота. Сорбция золота на шунгитовом активированном угле происходит медленнее, чем на других активированных углях. За 1 ч на шунгитовом активированном угле ШС сорбируется всего 0.9% золота.

Если расположить активированные угли по уменьшению степени извлечения золота из раствора за 48 ч контакта фаз, то ряд сорбентов изменяется: фурфурольный активированный уголь (99.8%) \geq березовый (99.4%) \geq кокосовый (98.9%) > шунгитовый (49%).

В табл. 2 приведены данные о статической обменной емкости активированных углей по отношению к золоту. Полученные результаты представляют практический интерес.

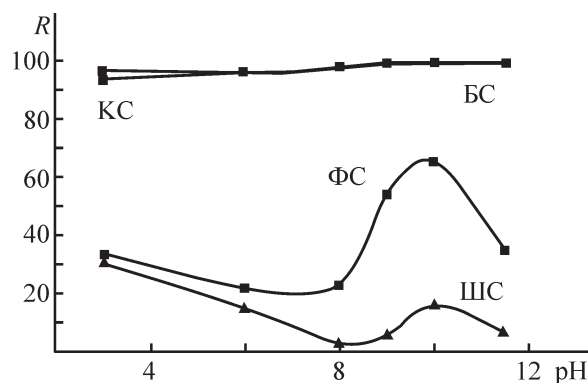


Рис. 4. Сорбция R (%) золота на активированных углях из промышленного раствора при различных значениях pH.

$c_{\text{Au}} = 10.2$, $c_{\text{CN}^-} = 0.1 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$; т:ж = 1:100; $\tau = 5$ ч.

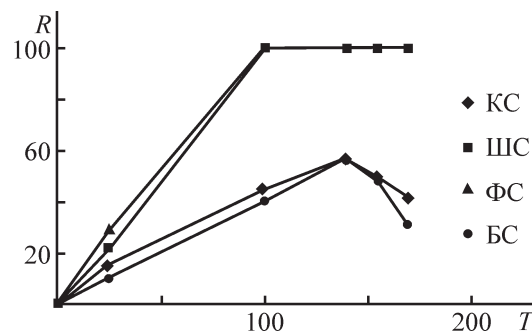


Рис. 5. Влияние температуры T (°C) на десорбцию R (%) золота с полученных активированных углей.

Было изучено влияние кислотности раствора на сорбцию золота из промышленного раствора с концентрацией золота $10.2 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ активированными углями в течение 5 ч. Результаты представлены на рис. 4. Степень извлечения золота возрастает при увеличении времени эксперимента.

Таблица 2

Статическая обменная емкость активированных углей по отношению к золоту

Активированный уголь	Статическая обменная емкость, $\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$
Активированный уголь на основе скорлупы кокосовых орехов (КС)	7.0
Активированный уголь на основе шунгита (ШС)	2.0
Фурфурольный активированный уголь (ФС)	4.7
Березовый активированный уголь (БС)	7.2

Кислотность раствора практически не влияет на сорбцию золота березовым активированным углем и активированным углем на основе скорлупы кокосовых орехов. Следовательно, сорбцию золота данными сорбентами можно проводить в широком интервале кислотности раствора.

Зависимость степени десорбции от температуры представлена на рис. 5, где в качестве элюента использовали раствор NaOH.

Видно, что золото лучше десорбируется с активированного угля на основе шунгита и с фурфурольного активированного сорбента, уже при 100°C степень десорбции достигает примерно 100%. Оптимальной температурой для десорбции золота с активированного угля на основе скорлупы кокосовых орехов и с березового активированного угля является 140°C, но степень десорбции при этом не превышает 57%. При дальнейшем увеличении температуры извлечение золота из сорбента понижается. Полученные результаты объясняются различием в устойчивости комплексов золота и комплексов цветных металлов.

Выводы

Получены активированные угли на основе сополимеров фурфурола, древесины березы, скорлупы кокосовых орехов и шунгита. Определены физико-химические характеристики полученных активированных углей-сорбентов.

Показано, что сорбент на основе сополимеров фурфурола имеет низкое процентное содержание золы и высокую механическую прочность на истирание по сравнению с другими активированными углями.

Изучены особенности извлечения золота активированными углями разного происхождения при различной величине pH и времени сорбции.

Авторы благодарят сотрудников Национальной нанотехнологической лаборатории открытого типа КазНУ им. аль-Фараби за проведение сканирующей электронной микроскопии.

Работа выполнена в рамках подпроекта «Создание опытно-промышленного производства наноструктурированных углеродсодержащих материалов для химико-технологических процессов», который финансируется в рамках коммерциализации технологии при поддержке Всемирного банка и Правительства Республики Казахстан.

Список литературы

- [1] *Streat M., Naden D.* Ion Exchange and Sorption Process in Hydrometallurgy. Chichester: John Wiley, 1987. 238 p.
- [2] *Bansal R. C., Donnet J. B., Stoeckli F.* Active Carbon. New York: Marcel Dekker Inc., 1988. 482 p.
- [3] *Derbyshire F., Jagtoyen M., Thawaites M.* Porosity in Carbons. London: Edward Arnold, 1995. 227 p.
- [4] *Evans M. J. B., Halliop E., MacDonald J. A. F.* // Carbon. 1999. V. 37. P. 269–274.
- [5] *Hayashi J., Horikawa T., Takeda I. et al.* // Carbon. 2002. V. 40. P. 2381–2386.
- [6] *Zanzi R., Bai X., Capdevila P., Bjornbom E.* // 6th World Congress of Chemical Engineering. Melbourne, Australia, 2001. P. 37.
- [7] *Мухин В. М., Тарасов А. В., Клушин В. Н.* Активные угли России. М.: Metallurgy, 2000. С. 103–144.
- [8] *Ladeira A. C. Q., Figueira M. E. M., Ciminrlli V. S. T.* // Miner. Eng. 1993. V. 16. N 6. P. 585–596.
- [9] *Petersen F. W., Teirhinck P. A. M.* // Sep. Sci. Technol. 1995. V. 30. N 16. P. 3129–3142.
- [10] *Petersen F. W., Van Deventer J. S. J.* // Chem. Eng. Sci. 1991. V. 46. N 12. P. 3053–3065.
- [11] *Petersen F. W., Van Deventer J. S. J.* // Sep. Sci. Technol. 1995. V. 32. N 13. P. 2087–2103.
- [12] *Deventer J. S. J., Merwe P. F.* // Miner. Eng. 1994. V. 7. N 1. P. 71–86.
- [13] Pat. EP 0425102A1 (publ. 1990). Method for eluting adsorbed gold from carbon.
- [14] *Banini G., Stange W.* // Miner. Eng. 1994. V. 7. N 5/6. P. 591–604.
- [15] Pat. US 5176889 (publ. 1993). Rapid process for stripping gold bound to activated carbon.
- [16] *Bryson A. W.* // Miner. Proces. Extractive Metall. 1995. V. 15. P. 145–151.
- [17] *Yalcin M., Arol A. I.* // Hydrometallurgy. 2002. V. 63. P. 201–206.
- [18] *Syna N., Valix M.* // Miner. Eng. 2003. V. 16. P. 421–427.
- [19] *Nakbanpote W., Thiravetyan P., Kalambaheti C.* // Miner. Eng. 2002. V. 15. P. 549–552.
- [20] *Джилкрист Т.* Химия гетероциклических соединений. М.: Мир, 1996. 464 с.
- [21] Справочник по обогащению руд / Под ред. И. Н. Авершина, И. А. Вайншенкера, В. С. Процуто и др. М.: Недра, 1983. С. 234–241.
- [22] *Древинг В. П., Муттик Г. Г.* Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. М.: МГУ, 1990. С. 160–164.
- [23] Активные угли. Эластичные сорбенты. Катализаторы, осушители и химические поглотители на их основе: Каталог / Под общ. ред. В. М. Мухина. М.: Изд. дом «Руда и металлы», 2003. 280 с.