

## СТАТЬИ

УДК 622.772

**ЛАБОРАТОРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ  
СОСТАВА ДРЕНАЖНЫХ ВОД ПРИ ХРАНЕНИИ  
ОТХОДОВ ЦИАНИДНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЗОЛОТА****Белова Т.П.***Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения  
Российской академии наук Петропавловск-Камчатский, e-mail: tpbel@yandex.ru*

В статье приводятся данные по составу растворов, полученных на основании экспериментального лабораторного моделирования физико-химического взаимодействия в системе: вода – материал отвала. При длительном хранении кеков цианидного выщелачивания золотосодержащих руд в хвостохранилищах золотоизвлекательных фабрик существует опасность загрязнения поверхностных водоемов в результате активного и пассивного взаимодействия атмосферных осадков с материалом отвала. Показано, что раствор, находящийся в равновесии с кеком выщелачивания, имеет выраженную щелочную реакцию, значения pH > 9,0 ед. В первое время хранения pH растворов возрастает в результате реакций гидролиза избытка реагента цианидов щелочных или щелочно-земельных металлов, к концу первого месяца экспериментального наблюдения начинает плавно снижаться. В растворе накапливаются сульфат-ионы, образующиеся за счет окисления сульфидов металлов в щелочной среде, цианид-ионы и ионы тяжелых металлов – за счет разрушения цианидных комплексов с ионами тяжелых металлов, таких как медь, цинк, кобальт и др. Присутствие в дренажных растворах мышьяка в концентрациях, превышающих ПДК, обусловлено окислением арсенопирита, содержащегося в исходной руде. Результатом физико-химических взаимодействий является превышение в дренажных водах ПДК, установленных для рыбохозяйственных водоемов, для меди, кобальта, цинка, ванадия, хрома, молибдена, вольфрама. Учитывая, что подавляющее большинство водоемов Камчатского края являются нерестовыми, рекомендуется очистка дренажных вод сорбционными методами. В качестве сорбентов может быть рекомендовано использование местного минерального алюмосиликатного сырья, например цеолитов, которые имеют повышенную сорбционную емкость в нейтральных и слабощелочных средах.

**Ключевые слова:** лабораторное моделирование, дренажные воды, выщелачивание, цианид-ионы, сульфат-ионы, сульфид-ионы

**LABORATORY MODELLING OF DRAINAGE WATER COMPOSITION  
WHEN STORING GOLD CYANIDATION WASTES****Belova T.P.***Research Geotechnological Center of Far Eastern Branch of Russian Academy  
of Sciences Petropavlovsk-Kamchatskiy, e-mail: tpbel@yandex.ru*

The article provides data on the composition of solutions obtained on the basis of experimental laboratory modelling of physical-chemical interaction in the 'water-material' waste dump system. Long-term storage of gold cyanidation cakes in the tailings of gold-processing factories can lead to the pollution of surface water bodies. This pollution is a result of active and passive interaction of atmospheric precipitation with the waste material. The solution in equilibrium with the leaching cakes has a pronounced alkaline reaction with pH value of > 9.0. During the first storage period the pH of the solutions increases as a result of hydrolysis reactions of excess reagent cyanides of alkali or alkaline-earth metals. Then the solutions pH is observed to decrease gradually towards the end of the first month of experimental observation. Sulphate ions, formed by the oxidation of metal sulphides in an alkaline medium, cyanide ions and heavy metal ions are accumulated in the solution due to the destruction of cyanide complexes with heavy metal ions, such as copper, zinc, cobalt, etc. The presence of arsenic in the drainage solutions in concentrations exceeding the maximum allowable concentration (MAC) is caused by oxidation of arsenopyrite contained in the source ore. Physical-chemical interactions result in exceeding of MACs for copper, cobalt, zinc, vanadium, chromium, molybdenum and wolframium in the drainage water established for fishery. Taking into account that the vast majority of water bodies in Kamchatka are spawning waters, it is recommended to treat drainage water using sorption methods. Local mineral aluminosilicate raw materials such as zeolites, which have an increased sorption capacity in neutral and slightly alkaline media, can be recommended to use as sorbents.

**Keywords:** laboratory modelling, drainage water, leaching, cyanide ions, sulphate ions, sulphide ions

Удаление ионов загрязняющих веществ из стоков горно-обогажительных комбинатов представляет большой научный и практический интерес. Обычно сточные воды содержат значительное количество ионов тяжелых металлов и других токсичных соединений, которые могут представлять потенциальную угрозу для людей, животных и окружающего растительного мира. Коли-

чество загрязненных вод и почв с каждым годом увеличивается пропорционально расширению промышленной деятельности и из-за отсутствия дешевых технологий их очистки. Основной проблемой охраны окружающей среды является проблема проникновения загрязняющих веществ в поверхностные водоемы. Особенно это актуально для Камчатского края, так

как реки региона, как правило, являются нерестовыми.

В последнее время наметилась тенденция перехода золотодобывающих предприятий на переработку труднообогатимого сырья. По некоторым оценкам [1] доля технологически упорных руд составляет примерно 30–40% от общих мировых запасов золота в недрах Земли. В этом случае наиболее эффективной технологией является цианирование [2]. Но необходимо обратить внимание на накопление твердых отходов [3], содержащих такие соединения, как цианиды, тиоцианаты, ионы тяжелых металлов, высокотоксичные металлоиды мышьяк, селен и др. Хранение твердых отходов происходит на открытых площадках и подвергается воздействию атмосферных факторов – это просачивание через толщу штабеля дождевой воды в летний период, талой воды при таянии снега весной и окисление кислородом воздуха. При оценке воздействия на гидрохимическую обстановку при разработке сульфидсодержащих месторождений установлено [4, 5], что, как правило, образуются кислые дренажные воды с высокими содержаниями тяжелых металлов, для которых установлены предельно допустимые концентрации (ПДК). При цианидном выщелачивании золота отходы имеют щелочную реакцию среды.

Целью настоящего исследования является экспериментальное лабораторное моделирование состава сточных вод в районе локализации отходов цианирования золотоизвлекательных предприятий.

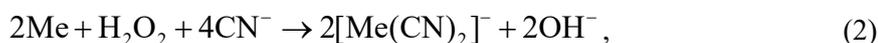
#### Материалы и методы исследования

Навески кека цианидного выщелачивания массой по 500 г помещали в пластиковые емкости объемом 2 л диаметром

140 мм. Образцы еженедельно приводили в соприкосновение с дистиллированной водой. После кратковременного интенсивного перемешивания (10 мин) пробы оставляли на сутки для осветления [6]. По истечении суток растворы из емкостей сливали декантацией, измеряли объемы, отфильтровывали через фильтры «синяя лента», в фильтрах оперативно определяли pH, сульфат-ионы, сульфид-ионы, содержание цианид- и роданид-ионов, содержание макро- и микрокомпонентов. Измерение pH проводили с использованием иономера «SevenCompact» фирмы «Mettler-Toledo Instrument (Shanghai) Co. Ltd» с универсальным электродом с точностью не хуже, чем ± 0,03 ед. pH. Определение сульфат- и сульфид-ионов – с использованием ВЭЖХ на приборе LC-20 Shimadzu (Япония), содержание цианид- и роданид-ионов титриметрически. Анализ микрокомпонентов методом ICP-MS проведен в АСИЦ ФГУП ВИМС (г. Москва) с использованием масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Elan 6100 (Perkin-Elmer, США) и атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Optima 4300 DV (Perkin-Elmer, США).

#### Результаты исследования и их обсуждение

Известно, что одним из самых распространенных способов переработки золото-содержащих руд является цианирование [7]. Для цианирования, как правило, используют цианиды щелочных и щелочноземельных металлов [8]. Многие золотосодержащие руды содержат серебро, которое при цианировании растворяется наряду с золотом. В цианистых пульпах протекают процессы, согласно реакциям



где Me – это Au или Ag.

Обе реакции сопровождаются накоплением гидроксильных групп, что приводит к повышению pH > 9,0 ед. В действительности растворению золота полностью соответствует реакция (1), для серебра и реакция (1), и реакция (2). Окисление золота по реакции (1) возможно благодаря снижению окислительного потенциала в присутствии цианид-иона за счет образования

прочного комплексного иона  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ , имеющего константу нестойкости, равную  $1,1 \cdot 10^{-41}$ . Стандартный потенциал полуреакции  $\text{Au} + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Au}(\text{CN})_2]^- + \bar{e}$  равен –0,54 В. Константа нестойкости цианидного комплекса серебра  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  равна  $1,8 \cdot 10^{-19}$ , а стандартный потенциал полуреакции  $\text{Ag} + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + \bar{e}$  равен –0,31 В.

Таблица 1

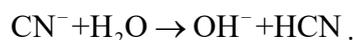
## Макрокомпоненты кека выщелачивания

Компоненты	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Содержание, мас. %	1,00	2,47	12,1	2,57	2,62	0,46	0,15	4,44	0,27	68,1	0,17

Необходимо отметить, что в состав золотосодержащих руд входят минералы, способные окисляться кислородом в щелочной среде в присутствии цианид-ионов, например сульфиды железа, меди, никеля и др. Помимо основных реакций при цианировании протекают нежелательные химические процессы, такие как окисление сульфидов, образование цианидных комплексов с ионами меди, никеля, цинка и т.д. Кроме этого, образующаяся при окислении сульфидов элементарная сера взаимодействует с цианид-ионами по реакции

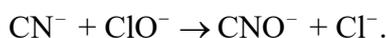


Избыток реагента подвергается гидролизу, так как цианиды щелочных и щелочноземельных металлов – это соли, образованные сильными основаниями и слабой кислотой, они гидролизуются по аниону по реакции

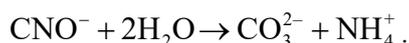


Выделение токсичной синильной кислоты приводит не только к дополнительному расходу реагента, но и к загрязнению воздушного пространства из-за летучести. Для смещения равновесия реакции гидролиза влево необходимо добавлять щелочь.

Первой стадией переработки цианистых пульп является обработка их гипохлоритом кальция. Гипохлорит кальция обеспечивает разложение цианидных комплексов цветных металлов, не затрагивая комплексные соединения благородных металлов.



Далее цианат-ионы под воздействием природных факторов, таких как атмосферные осадки, солнечный свет, кислород воздуха, гидролизуются до образования катионов аммония и карбонат-ионов:



В результате протекающих физико-химических, микробиологических и криогенных процессов в штабеле отвалов отработанного материала с атмосферным кислородом и осадками происходит загрязнение поверхностных водотоков.

Кек выщелачивания представляет собой однородную, тонкодисперсную, влажную массу. Начальный уровень влажности составил 21,4%. Усредненные данные химического состава порообразующих элементов воздушно-сухого кека выщелачивания представлены в табл. 1.

В табл. 2 представлен микрокомпонентный состав воздушно-сухого кека и равновесного с ним раствора в зависимости от времени контакта.

Степень извлечения первой порции раствора составила 58%. Это говорит о том, что кек выщелачивания имеет высокую влагоемкость, 42%, вероятно из-за набухания глинистой фракции. В течение следующего семидневного цикла извлечение раствора составило 76%, затем извлечение раствора продолжало повышаться до 89% и далее – 92% к окончанию четвертого цикла. При оценке водного баланса за время эксперимента (30 суток) был сделан вывод, что набухание глинистой фракции происходит наиболее интенсивно в первую неделю, затем этот процесс стабилизируется и к окончанию эксперимента извлечение раствора на уровне 92%, вероятно, связано с испарением влаги с поверхности открытой системы.

Раствор, находящийся в равновесии с кеком выщелачивания, имеет выраженную щелочную реакцию, обнаружены высокие содержания натрия и кальция в первой пробе фильтрата на уровне 110 и 130 мг/л соответственно. Содержание калия – 12 мг/л, магния – 0,24 мг/л. К четвертому циклу эксперимента концентрации указанных выше элементов снижаются в три раза и становятся равными, мг/л: натрия – 33,0; калия – 4,8; кальция – 43,0; магния – 0,11.

Установлено, что значения концентраций в фильтратах таких элементов, как Be, P, Ti, ниже ПДК<sub>рх</sub> и ниже пределов определений, установленных для соответствующих аналитических методов. В первую неделю концентрация меди в растворе превышает ПДК<sub>рх</sub> в 2,75 раза, затем снижается и к окончанию эксперимента становится менее 0,2 мкг/л. Содержание цинка превысило ПДК<sub>рх</sub> в 1,6 раза на третьей неделе эксперимента.

Таблица 2

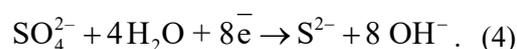
Микрокомпоненты твердой фазы и равновесного с ней раствора в зависимости от времени

Компоненты	Твердая фаза, мг/кг	Состав раствора, мкг/л				ПДК <sub>рх</sub> , мкг/л
		1 нед.	2 нед.	3 нед.	4 нед.	
Li	35,0	0,85	0,63	0,735	0,695	80
Be	0,88	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	0,03
B	15,0	9,5	8,15	9,85	13	500
Sc	17,3	< 0,6	< 0,6	< 0,6	< 0,6	–
V	158	<b>19,5</b>	< 0,7	< 0,7	<b>13,5</b>	1,0
Cr	65,0	16	<b>200</b>	< 1,0	< 1,0	70
Co	8,50	<b>28</b>	<b>13</b>	<b>20,5</b>	<b>10,3</b>	10
Ni	13,3	4,80	4,87	4,10	5,00	10
Cu	78,3	<b>27,5</b>	5,9	1,4	< 0,2	10
Zn	58,0	9,95	5,95	<b>16,0</b>	7,20	10
Ga	9,50	0,38	0,195	0,245	0,365	–
As	39,7	25,5	28,5	<b>62,5</b>	<b>93</b>	50
Rb	64,0	6,92	5,6	6,7	4,75	100
Sr	151	225	110	130	70	400
Y	16,6	0,015	0,0083	0,0074	0,012	–
Zr	93,5	0,098	0,125	0,280	0,250	70
Mo	27,5	<b>890</b>	<b>440</b>	<b>690</b>	<b>340</b>	1
Ag	21,0	5,3	5,8	2,95	1,51	–
Cd	2,84	1,45	0,635	0,545	0,46	5,0
Sn	1,85	0,18	0,27	< 0,1	< 0,1	112
Sb	6,70	5,1	6,05	7,90	9,35	–
Ba	294	9,60	6,00	11,5	6,70	740
La	6,15	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	–
Ce	25,5	0,017	0,017	0,0117	0,024	–
W	3,10	<b>1,20</b>	<b>0,98</b>	<b>2,15</b>	<b>1,65</b>	0,8
Au	54,0	170	235	610	430	–
Pb	28,3	0,38	0,30	0,38	0,57	6
Bi	0,565	0,009	0,018	0,013	0,016	–

Содержание мышьяка увеличивалось от 25,5 мкг/л в начале эксперимента, и к третьей неделе его содержание превысило ПДК<sub>рх</sub> в 1,25 раза, далее превышение составило 1,86 раза. Содержание вольфрама на всем протяжении наблюдения оставалось выше ПДК<sub>рх</sub>, диапазон превышения составил 1,2–1,8 раза. Содержание молибдена снижается от 890 до 330 мкг/л (ПДК<sub>рх</sub> = 1 мкг/л). Содержание кобальта также превышает ПДК<sub>рх</sub>, но есть заметная тенденция к снижению. Хром и ванадий ведут себя нестабильно: в двух пробах обнаружены высокие содержания ванадия,

в одной пробе – высокое содержание хрома. Для других элементов превышение ПДК<sub>рх</sub> не зафиксировано.

Наличие в фильтрах сульфат- и сульфид-ионов позволило определить окислительно-восстановительный потенциал системы. Среда имеет выраженную щелочную реакцию, значит, окисление сульфидной серы проходит согласно полуреакции (4), стандартный потенциал которой равен  $E_{SO_4^{2-}/S^{2-}}^0 = -0,68$  в:



Расчет окислительно-восстановительного потенциала авторы вели по уравнению Нернста:

$$E_m = E_m^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Ox}}{C_{Red}},$$

где  $E_m$  – электродный потенциал,  $E_m^0$  – стандартный электродный потенциал,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура в градусах Кельвина,  $F$  – число Фарадея,  $n$  – количество электронов,  $C_{Ox}$  и  $C_{Red}$  – концентрации окисленной и восстановленной форм химического элемента в моль/л соответственно.

Для полуреакции (4), после подстановки значений физических постоянных и перехода от натурального логарифма к десятичному, получаем выражение

$$E_{SO_4^{2-}/S^{2-}} = E_{SO_4^{2-}/S^{2-}}^0 + \frac{0.059}{8} \lg \frac{C_{SO_4^{2-}}}{C_{S^{2-}} \times C_{OH^-}^8}. \quad (5)$$

На основании экспериментальных данных по содержанию сульфат-, сульфид-ионов и pH растворов были рассчитаны значения Eh по уравнению (5). Графические зависимости указанных величин представлены на графике (рис. 1).

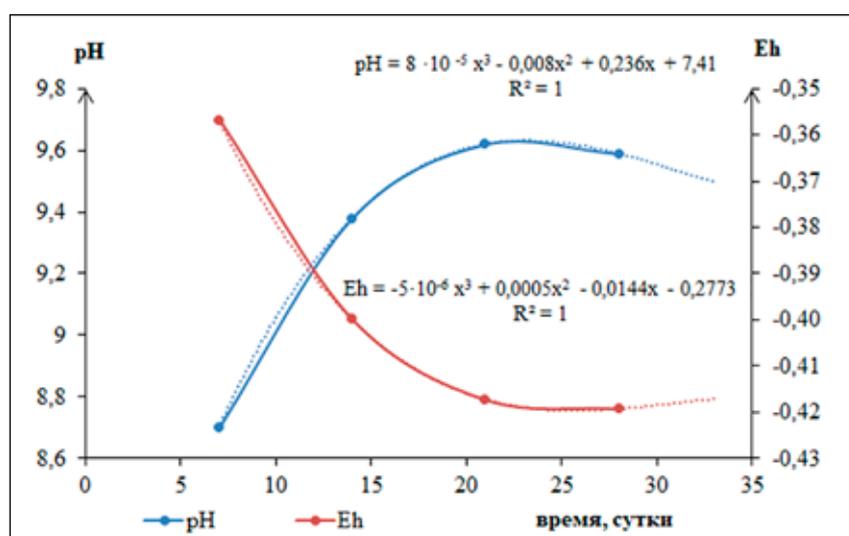


Рис. 1. Изменение pH и Eh растворов, находящихся в равновесии с твердой фазой, в зависимости от времени

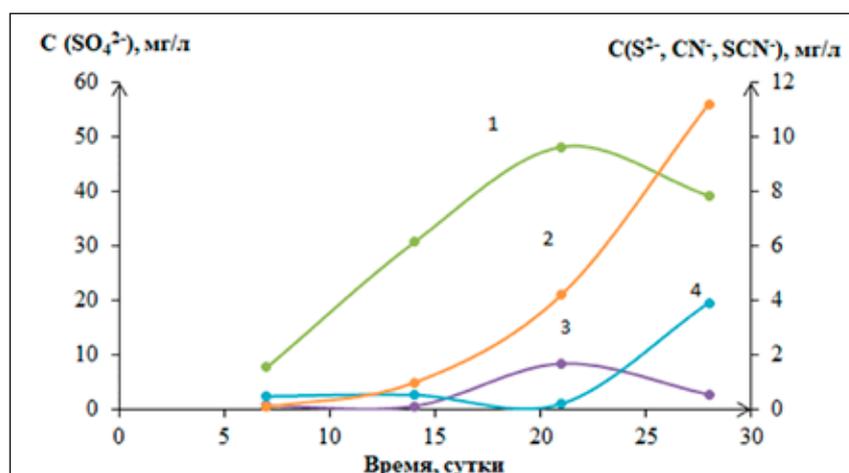


Рис. 2. Изменение концентрации сульфат-, сульфид-, цианид- и роданид-ионов в растворе, находящемся в равновесии с твердой фазой, в зависимости от времени. Концентрация сульфат-ионов (1) показана по основной оси, концентрация сульфид- (2), цианид- (3) и роданид-ионов (4) – по вспомогательной

Изменение содержания сульфат, сульфид-, цианид- и роданид-ионов представлено на графике (рис. 2).

Графоаналитическим методом установлено, что изменения рН и Eh описываются полиномом третьей степени. Это позволяет сделать краткосрочный прогноз (до 100 суток) состава раствора равновесного с материалом отвала. За время лабораторного эксперимента из твердой фазы в раствор было извлечено 39,9% серы в пересчете на элементную. Содержание сульфат-ионов с начала эксперимента повышалось и достигло к третьей неделе величины 48 мг/л. К четвертой неделе наметилось снижение сульфат-ионов в растворе до значения 39 мг/л. В то же время содержание сульфид-ионов продолжало увеличиваться и достигло 11,2 мг/л.

Графическая зависимость (рис. 2) позволяет предположить протекание химической реакции (3), при накоплении сульфид-ионов становится возможным образование роданид-ионов.

### Заключение

Проведено лабораторное моделирование физико-химических процессов, происходящих при взаимодействии атмосферных факторов с кеком цианидного выщелачивания золота. Установлено, что при хранении твердых отходов цианидного выщелачивания золотосодержащих руд на открытых площадках в результате взаимодействия с атмосферными осадками происходит формирование загрязненных дренажных вод. Результатом физико-химических взаимодействий является превышение в дренажных водах ПДК, установленных для рыбохозяйственных водоемов, для меди, кобальта, цинка, ванадия, хрома, молибде-

на, вольфрама. Учитывая, что подавляющее большинство водоемов Камчатского края являются нерестовыми, рекомендуется очистка дренажных вод сорбционными методами. В качестве сорбентов может быть рекомендовано использование местного минерального алюмосиликатного сырья, например цеолитов, которые имеют повышенную сорбционную емкость в нейтральных и слабощелочных средах.

### Список литературы

1. Мухамадиев В.Ф., Усманова Л.Р., Прочухан К.Ю., Прочухан Ю.А. Химическая перфорация упорных золотосодержащих руд // Вестник Башкирского университета. 2012. Т. 17. № 2. С. 898–901.
2. Рубцов Ю.И., Трубачев А.И., Воронов Е.Т., Лавров А.Ю., Лаврик А.А. Интенсификация извлечения дисперсного и тонко-вкрапленного серебра при цианидном кучном выщелачивании золота // Вестник ЗабГУ. 2020. Т. 26. № 8. С. 40–48.
3. Рыженко Б.Н., Белова Т.П., Рябенко А.Е., Черкасова Е.В. Оценка кислотного дренажа на рудных месторождениях // Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология. 2015. № 5. С. 415–424.
4. Сидорина Е.А. Извлечение золота цианированием // Актуальные научные исследования в современном мире. 2017. № 12–1 (32). С. 52–54.
5. Лиманцева О.А., Рыженко Б.Н., Черкасова Е.В. Прогноз влияния кислотного дренажа на изменение гидрохимической обстановки в районах сульфидсодержащих месторождений // Геохимия. 2015. № 10. С. 94–960.
6. Пашкевич Р.И., Белова Т.П., Таранов С.Р. Численное моделирование состава дренажных вод отвалов на месторождении «Аметистовое» // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2014. № S2. С. 270–286.
7. Черкасова Е.В., Мироненко М.В., Сидкина Е.С. Кинетико-термодинамическое моделирование кислотного дренажа объединенной технологической пробы с месторождения Павловское (Архипелаг Новая Земля, о. Южный). Предварительная оценка // Геохимия. 2021. Т. 66. № 2. С. 183–190. DOI: 10.31857/S0016752521020035.
8. Ананина Е.А., Нуршайыкова Г.Т., Амралинова Б.Б. Оценка возможности перезахоронения лежалых хвостов цианидного выщелачивания золота // Вестник Восточно-Казанского государственного технического университета им. Д. Серикбаева. 2019. № 2. С. 13–18.