

Рис.3б свідчить, що присутність у робочому розчині, котрий наносять на інкубаційні яйця у вигляді аерозолю, іонів  $TiO_2$  призводить до повної зміни структури плівки – вона стає більш щільною, з меншою кількістю шпарин.

Таким чином, введення до складу дезінфектанту мікродомішок іонів металів дозволяє керувати морфологічними параметрами плівок (товщина, щільність, кількість та характер мікрodefектів).

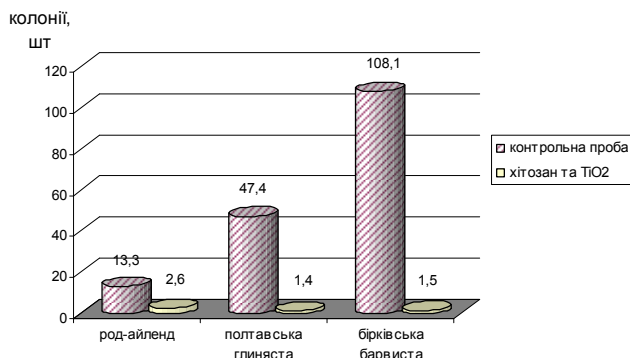


Рис. 4. Мікробна контамінація поверхні шкаралупи яєць курей на 18 добу інкубації

Результати мікробіологічних досліджень показали, що використання двоокису титану дозволяє знизити кількість патогенної мікрофлори на поверхні яєць протягом інкубації. Також слід відзначити, що на відміну від оброблених яєць на поверхні шкаралупи контрольних партій було виявлено бактерії групи кишкової палички. Результати дослідження представлені на рис.4.

Патологоанатомічний аналіз відходів інкубації контрольних і дослідних груп не виявив змін будови внутрішніх органів, а виводимість підвищилась на 3-7 % в залежності від породи.

### Висновки

Таким чином, запропонована технологія має ряд переваг:

1. Удосконалення та зниження вартості виробництва високодисперсного двоокису титану, який може бути застосований для виготовлення антибактеріального покриття.

2. Економічний ефект нової технології одержання двоокису титану полягає в наступному: витрати реактивів та електроенергії для синтезу двоокису титану у лабораторних умовах складають 1029 грн на 10 кг продукту, а ціна ромислового зразку знаходиться в межах 2000-2500 грн за 10 кг. При цьому апаратне оформлення схеми виробництва не відрізняється, тому економія коштів на виробництво залежить від енергозатрат та кількості застосованих реактивів.

3. Найкращий вплив на результати інкубації та рівень мікробного обсіменіння поверхні шкаралупи яєць здійснює застосування передінкубаційної обробки яєць розчином, до складу якого входять хітозан кислоторозчинний та двоокис титану. Одержані результати підтверджують, що використання двоокису титану в високодисперсному стані надає широкі можливості для створення нових ефективних препаратів з високою біологічною активністю для використання у птахівництві та інших галузях промисловості.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. J.L. Arias, M.S. Fernandez Handbook of Biomineralization / Eds. E. Baeuerlein, P. Behrens, M. Epple. – Weinheim: Wiley-VCH, 2006.V.2. – P.38-64.
2. Ред. кол. И. Л. Кнуяну (отв. ряд) и др. М., «Советская энциклопедия» Краткая химическая энциклопедия, 1967, Т.5 Т-Я, 1657. – 1184 ст. с ил.
3. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов: Учебное пособие. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 309 с.
4. Синтез, физико-химические свойства високодисперсного диоксида титана и новые диэлектрические материалы на его основе / Мазуревич Я.С., Зозуля Н.И., Пожидаева З.М., Кобаса И.М. // 12 Укр. респ. конф. по неорг. химии, Симферополь, 1989. – с. 70 – Рус.

УДК 669.213.6

Пивоваров А. А., Воробьева М. И. (Украина, Днепропетровск)

### ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ РУДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

На сегодняшний день создание новых и совершенствование существующих методов извлечения благородных металлов из вторичного и минерального сырья является предметом теоретических и экспериментальных исследований в области гидрометаллургических процессов и оборудования.

В связи с исчерпаемостью руд с относительно высоким содержанием химических элементов одним из перспективных источников получения благородных металлов являются упорные руды, обогатимость которых обусловлена связанностью извлекаемых компонентов в сульфидах. Эффективная обработка таких месторождений требует значительно более развитых технологических приемов, так как обычные условия не обеспечивают достаточно высокого извлечения благородных металлов и сопровождается повышенными затратами для отдельных операций.

Наиболее эффективным и экономичным способом переработки рудных концентратов является цианидное

выщелачивание [1]. Использование данного метода оправдано отлаженностью промышленной технологии, уникальной селективностью растворителя, эффективностью действия его при низких концентрациях и температурах. Основным технологическим недостатком метода является длительность процесса, которая в промышленных условиях может достигать нескольких суток.

Известны способы повышения эффективности цианирования за счет периодически контролируемой подачи воздуха в раствор, использования газообразного кислорода или введения пероксидов [2]. Недостатками этих методов являются их нетехнологичность вследствие высокой продолжительности выщелачивания, необходимости ведения процесса при повышенных температурах, использование токсичных и взрывоопасных растворов пероксида водорода, что в результате увеличивает энергоемкость процесса и не обеспечивает высокий уровень извлечения.

В этой связи, основным направлением современной гидрометаллургической промышленности является широкое внедрение, экологически безопасных способов интенсификации существующих процессов, позволяющих многократно повысить эффективность использования минеральных ресурсов, снизить энерго- и материалоемкость производства, улучшить охрану окружающей среды [3].

Одним из лимитирующих факторов цианирования является концентрация свободного кислорода в реагирующей системе. Поэтому варьирование способов получения и стабилизации кислорода в растворе является одним из основных методов влияния на эффективность извлечения. Применение перекиси водорода позволяет получить на месте кислород и поддерживать окислительные условия, которые способствуют повышению скорости ведения процесса. Однако применение  $H_2O_2$  сопряжено с трудностями, вызванными ее токсичностью и взрывоопасностью.

Указанные недостатки позволяет устранить использование растворов подверженных действию контактной неравновесной плазмы (КНП), которые содержат перекисные и надперекисные соединения, активные радикалы и частицы, являющиеся окислителями при цианировании. Поэтому целью исследований явилось определение условий, обеспечивающих эффективное извлечение благородных металлов из рудных концентратов с использованием активированных растворов.

В работе были определены оптимальные условия процесса растворения благородных металлов с использованием разбавленных цианистых растворов, приготовленных на основе плазмохимически активированной воды. Исследовано влияния концентрации реагентов и температуры на процесс.

Плазменную обработку воды проводили с использованием лабораторной установки. В зависимости от условий контактного действия неравновесной плазмы в жидкости образуются реакционноспособные гидратированные радикалы и частицы, перекисные и надперекисных соединения, которые благодаря своим высоким окислительным свойствам являются активными компонентами при цианировании и способствуют повышению скорости растворения благородных металлов. Опыты по исследованию влияния концентрации реагентов на растворение благородных металлов проводили на лабораторной установке, включающей в себя элементы, функционально обеспечивающие решение поставленной задачи. Эксперименты проводили в стеклянном реакторе диаметром 0,08 м и высотой 0,15 м, в который загружали 0,2 л активированного цианистого водного раствора и рудный концентрат (при соотношении твердое: жидкое – 1:5) при постоянном перемешивании механической мешалкой и заданной температуре.

Исследования, подтверждающие преимущество использования плазмохимически активированных выщелачивающих растворов перед технологической водой представлены на рис. 1. Так через 3 часа после начала процесса степень извлечения Au и Ag достигают: в цианистом растворе с использованием не активированной воды 22,5 и 10%, а в активированном цианистом растворе 45 и 22% соответственно.

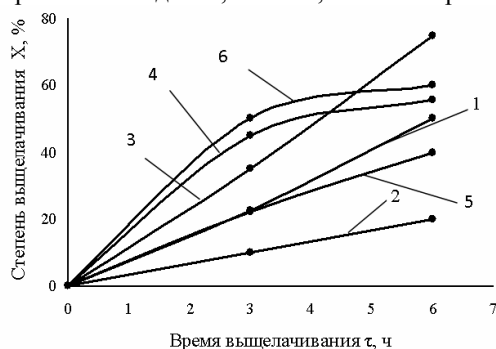


Рис.1. Кинетические кривые накопления  $Au^+$  и  $Ag^+$  в растворе при цианировании концентрата:

1 –  $Au^+$  плазмохимически активированным раствором (293 К); 2 –  $Au^+$  с водопроводной водой (293 К); 3 –  $Au^+$  плазмохимически активированным раствором (323 К); 4 –  $Ag^+$  плазмохимически активированным раствором (293 К); 5 –  $Ag^+$  с водопроводной водой (293 К); 6 –  $Ag^+$  плазмохимически активированным раствором (323 К)

Через 6 ч степень выщелачивания Au и Ag составляет: в не активированном растворе 50 и 20% , в активированном цианистом растворе 55,5 и 40% соответственно. Увеличение температуры ведения процесса от 293 до 323 К приводит к увеличению степени выщелачивания Au и Ag до 75 и 60% соответственно. Очевидно, это связано с тем, что  $H_2O_2$  является активным донором кислорода только при повышенных температурах.

Исследования по определению влияния изменения концентрации KCN и времени активирования воды на степень выщелачивания благородных металлов проводили при изменении концентрации KCN в диапазоне 0,05–0,65%, при температуре 343 К. Результаты приведены на рис. 2.

Установлено, что обработка воды в течении 30 мин является достаточной, для образования перекисных и надперекисных соединений, необходимых для поддержания окислительных условий процесса цианирования.

Данные свидетельствуют, что с повышением концентрации KCN в растворе от 0,05 % до 0,225 % степень

извлечения золота возрастает с 65 до 85 % при использовании воды, активированной 10 мин, с 97,5 до 98,5 % – воды активированной 20 мин, с 98,5 до 99,55 % – воды, активированной 30 мин. При концентрации KCN от 0,225 % до 0,55 % степень извлечения изменяется не так значительно.

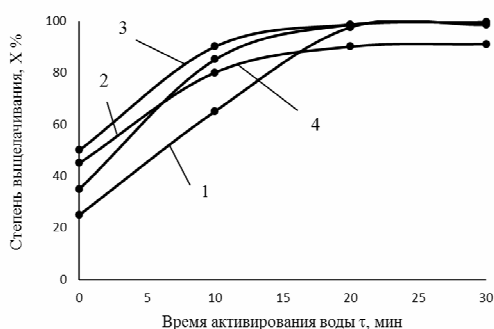


Рис. 2. Зависимость степени выщелачивания от концентрации KCN: 1 – 0,05%; 2 – 0,225%; 3 – 0,55%; 4 – 0,75%.

Для предотвращения разложения в раствор вводят защитную щелочь. Поэтому с целью определения оптимального соотношения KCN/KOH изучили процесс выщелачивания золота в цианистом растворе в диапазоне концентраций KOH 0,4–1,3% (рис. 3).

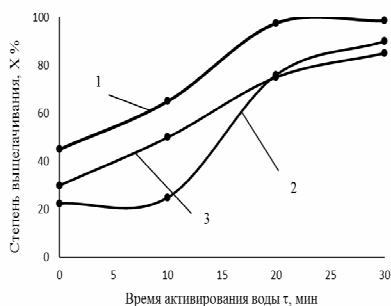


Рис. 3. Зависимость степени выщелачивания от концентрации KOH: 1 – 0,4%; 2 – 0,9%; 3 – 1,3%.

Следовательно, концентрации KOH от 0,4 до 0,6% в растворе являются оптимальными и обеспечивают стабилизацию цианистого раствора и максимальную степень извлечения.

Основным источником активного кислорода в используемом растворе является перекись водорода, а присутствующие в исследуемом рудном концентрате тяжелые и поливалентные металлы и их соединения являются катализаторами гомогенного разложения перекисных соединений.

Для предотвращения понижения стойкости раствора необходимо добавление стабилизирующих добавок. Известно использование солей фосфорной кислоты для стабилизации пероксидов водорода в растворах, содержащих поливалентные металлы и щелочи.

С целью экспериментального подтверждения стабилизирующих свойств солей фосфорной кислоты изучили влияние  $K_2HPO_4$  в широком диапазоне концентраций от 0,2 – 0,9% при температуре 343К. Результаты приведены на рис. 4.

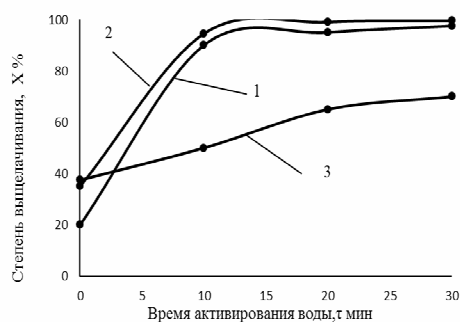


Рис. 4. Зависимость степени выщелачивания от концентрации  $K_2HPO_4$ : 1 – 0,2 %; 2 – 0,6 %; 3 – 0,9 %.

Дальнейшее увеличение концентрации до 0,75 % приводит к замедлению процесса растворения. Это связано с тем, что при повышенной концентрации  $CN^-$  скорость диффузии цианида становится выше скорости диффузии кислорода, и в этих условиях степень растворения будет возрастать только с увеличением концентрации растворенного кислорода, и не зависит от концентрации цианида. Таким образом, процесс растворения золота целесообразно проводить при концентрации KCN в растворе 0,55%; в этом случае нет избытка цианида по отношению к кислороду и скорости диффузии ионов  $CN^-$  и кислорода становятся равными. Известно [2], что KCN при растворении в воде подвергается гидролизу, что приводит к существенным потерям цианида.

Определено, что увеличение содержания KOH в растворе от 0,4 до 1,3 % уменьшает долю растворенного золота: от 98,5 до 90 % при использовании воды, активированной 30 мин; от 97,5 до 75 % – воды активированной 20 мин; от 65 до 50 % – воды активированной 10 мин.

Для уменьшения замедляющего действия защитной щелочи концентрацию ее следует поддерживать на минимальном уровне, необходимом для предотвращения гидролиза цианида. Однако использование концентрации KOH ниже 0,4% нецелесообразно, так как при меньшем содержании щелочи возможен гидролиз цианида и потеря реакционной способности выщелачивающего раствора.

Экспериментальные исследования по определению влияния стабилизирующего компонента на степень извлечения золота из рудного концентрата свидетельствуют, что при увеличении концентрации  $K_2HPO_4$  от 0,2 до 0,6 % стабилизирующее действие возрастает. Дальнейшее увеличение концентрации до 0,9 % избыточно и приводит к снижению стабильности активных компонентов в цианистом растворе.

Очевидно, что содержание гидрорфосфата калия в количестве 0,6 % достаточно для связывания ионов тяжелых и поливалентных металлов, содержащихся в рудном концентрате, в комплексные соединения.

### Выводы

В результате исследований подтверждено преимущество использования растворов подверженных действию КНП для растворения благородных металлов из исходного сырья. Установлено влияние концентраций реагентов и температуры на степень извлечения золота из рудного концентрата. Показано, что для предотвращения разложения перекисных и надперекисных соединений под действием ионов тяжелых металлов, присутствующих в сырье, обязательным является использование стабилизирующей добавки, например солей фосфорной кислоты.

Представленная технология является энергосберегающей по сравнению с другими технологиями извлечения благородных металлов за счет уменьшения времени цианирования, увеличения степени извлечения и степени использования реагентов.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Меретуков А.М., Орлов А.М. Металлургия благородных металлов. Зарубежный опыт. – М.: Металлургия, 1331.- 415 с.
2. Интенсификация процесса извлечения золота и серебра из рудных концентратов активированными цианистыми растворами / Полоний М. Н., Пивоваров А. А., Сытник С. В., Буря А. И. // Придніпровський науковий вісник. - № 95 (162).- С 65-72.
3. Беляский М. А., Мейерович А. С., Меретуков М. А. Перспективные способы переработки золото- и серебросодержащего сырья за рубежом // Обзорн. Инф. ЦНИИ-цвет. Эконом и инф. – 1985. – Вып. 3. – 52 с.

УДК: 691.328

**Сердюк В. Р., Христич О. В. (Україна, Вінниця)**

### **МОДИФІКОВАНІ БЕТОНИ ДЛЯ ІММОБІЛІЗАЦІЇ РІДКИХ РАДІОАКТИВНИХ ВІДХОДІВ**

Атомна енергетика займає одну з лідируючих позицій серед джерел енергозабезпечення життєдіяльності людства. Серед розвинених країн, Україна входить до першої десятки країн світу за кількістю діючих енергоблоків на атомних електростанціях (АЕС). Порівняно з іншими джерелами енергопостачання, природних запасів сировинних ресурсів для атомної енергетики за прогнозованими показниками вистачить на мільйони років. Перспективність подальшого розвитку енергетики з використанням атомних електростанцій також пояснює той факт, що при діленні одного ядра виділяється близько 200 MeV енергії, самі ж затрати на добування сировини, транспортування, виробництво електроенергії і утилізацію техногенних відходів потребують максимальних енергозатрат в обсязі до 50 MeV. Разом з тим, широкомасштабне використання атомної енергії стримується як у зв'язку з забезпеченням високої надійності умов експлуатації АЕС, так і в зв'язку з недосконаліми технологіями по зберіганню, переробці і захороненню радіоактивних відходів (РАВ).

#### **Постановка задач досліджень і шляхи їх вирішення**

Радіоактивні відходи, які утворюються в процесі добування сировини, виготовлення промислових виробів, експлуатації ядерних установок і утилізації відпрацьованих елементів АЕС розподіляються на три основні групи: тверді РАВ, рідкі РАВ і газоподібні РАВ. Серед них найбільшої уваги, як під час експлуатації енергоблоків та і після виведення його з технологічного режиму, потребують рідкі РАВ. Значні обсяги таких токсичних відходів складають РАВ середньої активності (від 370 Бк/л до 37 Бк/л) та слабоактивні (до 37 Бк/л), які накопичені в тимчасових сховищах і відстійниках. Технологія переробки таких відходів є досить складною і передбачає сортування, відстоювання, фільтрацію, коагуляцію, очищення стоків і компактування рідких радіоактивних залишків з переведенням їх в твердий агрегатний стан для подальшого зберігання та захоронення в сховищах. Проблемними завданнями цих складних процесів є різноманітна фізико-хімічна природа таких токсичних матеріалів для кожної окремої АЕС, а також відсутність досконалих матричних матеріалів і технологій їх використання для забезпечення заданих параметрів фізико-механічної стійкості від впливів зовнішніх руйнівних факторів [1-3].

Для переведення рідких РАВ в твердий агрегатний стан використовуються декілька різновидів технологічних процесів, найбільш поширеними методами і способами іммобілізації є бітумізація, цементация, силікатизация, полімеризация та включення рідких фаз у скляну матрицю. Використання того чи іншого методу залежить від агрегатного стану відходів, фізико-механічних параметрів стабільності кінцевого виробу, який підлягає подальшим транспортуванню і зберіганню в сховищі. Такі спеціальні технології потребують значних коштів і крім того призводять до збільшення об'ємів шкідливих відходів. У зв'язку з цим перед науковцями постає складне завдання по розробці ефективних технологій для іммобілізації рідких РАВ з концентрацією відходів в максимально-допустимих об'ємах, послідуною фізико-хімічною іммобілізацією самих радіонуклідів у складі елементів матриці з отриманням стабільних твердих монолітних форм кінцевого виробу здатних протистояти будь-яким фізико-механічним, хімічним і біологічним впливам.

Іммобілізація рідких РАВ за технологією цементации набула популярності завдяки використанню традиційних сировинних матеріалів та обладнання і не потребує значних витрат коштів. Спеціальні матричні матеріали на основі мінеральних в'язучих в переважній більшості виготовляються у вигляді сухих сумішей,