УДК 541.123

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА ИЗ РУД ОЛИМПИАДИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Сообщение 2. Сорбция золота из тиосульфатных растворов

В.С.Климанцев, О.Б.Воронина, О.Н.Кононова, А.Г.Холмогоров*

Исследован процесс тиосульфатного выщелачивания окисленной руды и найдены оптимальные условия его проведения, а также сорбционное извлечение золота из растворов после тиосульфатного выщелачивания. Рассмотрено влияние концентрации золота, времени сорбции и pH на извлечение золота из полученных растворов.

Процесс цианидного выщелачивания, уже долгое время применяемый в золотодобывающей промышленности, имеет ряд существенных недостатков. Прежде всего это высокая токсичность используемых реагентов, что создаёт проблему обезвреживания больших количеств «хвостовых» пульп. Кроме того, цианидные растворы весьма неустойчивы, и при контакте с рудным материалом сложного состава происходит разложение значительной части цианид-ионов, а также в больших количествах образуются устойчивые цианидные комплексы цветных металлов, замедляющие растворение золота [1]. Всё это приводит и к повышенному расходу цианида.

Все перечисленные факты делают актуальной необходимость поиска новых эффективных и экологически безопасных методов выщелачивания и последующего сорбционного концентрирования золота из полученных растворов. Одним из таких перспективных направлений является применение тиосульфатных растворов в гидрометаллургической технологии извлечения золота.

Данная работа посвящена изучению процесса выщелачивания золота из окисленной руды Олимпиадинского месторождения с помощью растворов тиосульфата натрия и последующему сорбционному извлечению золота из полученных растворов с помощью ряда комплексообразующих сорбентов.

Экспериментальная часть

В качестве объекта для исследования выщелачивания была выбрана измельчённая до крупности 90 % класса — 0,074 мм окисленная руда коры выветривания Олимпиадинского месторождения.

Руда представляет собой глинисто-алевролитовые пористые рыхлые образования с обломками слабо выветренных пород. Доля глинистой составляющей достигает в среднем $5.8\,\%$. Преобладающими компонентами являются тонкозернистый кварц, калиевые слюды, гидроксиды железа и марганца. Содержание карбонатов весьма незначительное. Химический состав окисленной руды приведён в табл. 3 сообщения 1 [5]. Золото в руде присутствует в виде пылевидных частиц и на $88\,\%$ представлено классом $-0.044\,$ мм и частично коллоидной формой. Цианируемое золото составляет $93.9\,\%$, связанное с оксидами (в плёнках) $-4.4\,\%$. Пробность золота - от $870\,$ до 960. В руде установлено наличие амальгамированного золота с массовой долей ртути в поверхностной плёнке до $40\,\%$. Среднее содержание ртути в золоте $\sim 1\,\%$. Плотность руды $-2.7\,$ г/см 3 , насыпная масса $-1.6\,$ г/см 3 .

В экспериментах по тиосульфатному выщелачиванию использовались следующие реагенты: тиосульфат натрия, сульфат меди, водный раствор аммиака (концентрации 9,6 M). Все реактивы имели квалификацию «х.ч.».

Для сорбционного извлечения золота были взяты следующие сорбенты: аниониты АМ-2Б, Purolite A-100, D301g, AB-17-8, AB-17-30П, АМП и углеродные сорбенты ЛК-7, WS-460 и WSC-470. Основные характеристики сорбентов приведены в табл. 1 и 2 сообщения 1.

Анализ тиосульфатных растворов на содержание золота выполнялся атомно-абсорбционным методом. Содержание тиосульфат-иона в растворе контролировалось с помощью йодометрического метода с крахмалом в качестве индикатора.

Исследование сорбционного извлечения проводили в статических условиях. По результатам экспериментов рассчитывали обменную ёмкость по золоту, процент извлечения и коэффициенты распределения [3].

Результаты и их обсуждение

Растворение золота при его взаимодействии с тиосульфатными растворами, содержащими аммиачный комплекс меди (II), можно представить следующей реакцией:

$$Au + 5S_2O_3^{2-} + Cu(NH_3)_4^{2+} = Au(S_2O_3)_2^{3-} + 4NH_3 + Cu(S_2O_3)_3^{5-}.$$
 (1)

^{* ©} В.С.Климанцев, О.Н.Кононова, Красноярский государственный университет; О.Б.Воронина, ЗАО «Золотодобывающая компания «Полюс»; А.Г.Холмогоров, Институт химии и химической технологии СО РАН (г. Красноярск), 2003.

Присутствие в данной системе аммиака препятствует растворению оксидов железа, кремнезёма, силикатов и карбонатов – типичных компонентов золотосодержащих руд. Как видно из уравнения (1), аммиачный комплекс меди (II) играет роль окислителя металлического золота [6].

Для достижения наиболее полного извлечения золота из руды в процессе тиосульфатного выщелачивания нами был выполнен поиск оптимальных условий для проведения процесса – концентрации реагентов, времени выщелачивания, температуры. Эксперименты выполнялись в статических условиях при интенсивном перемешивании и при соотношении Т:Ж = 1:1.

На рис. 1 представлена зависимость степени извлечения золота от концентрации реагента-комплексообразователя — тиосульфата натрия — раствором, содержащим аммиачный комплекс меди (II) (кривая 1) и без такового (кривая 2). Приведённые данные показывают низкую эффективность выщелачивания золота растворами, содержащими лишь тиосульфат натрия при отсутствии медно-аммиачного комплекса. Напротив, медно-аммиачные растворы тиосульфата натрия позволяют достичь извлечения более 95 % золота из руды в раствор.

Оптимальная концентрация аммиака, согласно данным, приведённым на рис. 2, равна $1-1,5\,\mathrm{M}$, а оптимальная концентрация ионов $\mathrm{Cu}(\mathrm{NH_3})_4^{2-}$, согласно рис. 3, составляет $5 \bullet 10^{-3}\,\mathrm{M}$. Понижение процента извлечения при дальнейшем увеличении концентрации ионов $\mathrm{Cu}(\mathrm{NH_3})_4^{2-}$, вероятно, объясняется образованием плёнки сульфида меди (II) на поверхности частиц золота в результате реакции:

$$Cu^{2+} + S_2O_3^{2-} + H_2O = CuS + SO_4^{2-} + 2OH^-.$$
 (2)

Кинетику тиосульфатного выщелачивания изучали при температурах 25, 40 и 60°С. Результаты, представленные на рис. 4, говорят о несущественном влиянии температуры на результаты выщелачивания. Поэтому оптимальной для выщелачивания можно считать температуру 25°С, что наиболее приемлемо для проведения процесса в промышленных условиях. В этих условиях достигается скорость растворения золота, сопоставимая с цианированием [2]. Кроме того, следует отметить, что при повышении температуры раствора до 60°С сильно повышается скорость образования плёнки сульфида меди (II), а также происходит заметное термическое разложение тиосульфата, что сказывается на извлечении золота из руды [6].

Время, равное 3 ч, является достаточным для практически полного завершения выщелачивания.

Таким образом, оптимальны для тиосульфатного извлечения следующие условия: $C_{Na_2S_2O_3} = 0.1$ -0.3M, $C_{NH_3} = 1$ -1.5 M (pH = 11,7) и $C_{Cu(II)} = 5 \cdot 10^{-3}$ M, температура t = 25°C и время выщелачивания 3 ч (при соотношении Ж:T = 1:1). В данных условиях в зависимости от эксперимента и проб руды было достигнуто извлечение золота из руды от 83,6 до 96,6 %.

Предварительными сорбционными экспериментами было установлено, что за 24 ч равновесие в системе сорбент – тиосульфатный раствор золота устанавливается практически полностью.

Результаты сорбционного извлечения золота из растворов после тиосульфатного выщелачивания окисленной руды представлены в табл. 1.

Как видно из данной таблицы, процент извлечения золота из тиосульфатных растворов намного ниже такового для цианидных растворов, что обусловлено специфическими условиями сорбции: высокой концентрацией тиосульфат-ионов (а также присутствием ионов S^{2-} , SO_4^{2-} , SO_4^{2-} , образующихся в результате разложения тиосульфата), присутствием в системе тиосульфатных комплексов меди (I) и высоким pH раствора.

По эффективности извлечения золота из тиосульфатного раствора исследуемые сорбенты располагаются в ряд: Purolite A-100 > AB-17-30 Π > AB-17-8 > D301g > AM Π > WS-460 > AM-2 Γ ~ WSC-470 > Π K-7.

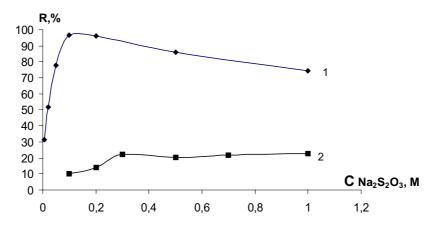


Рис. 1. Влияние концентрации тиосульфат-иона на извлечение золота из руды в раствор. $t=25^{\circ}C$, $\tau=3$ ч. Содержание золота в руде 4,74 г/т. $1-C_{_{Cu(II)}}=5{\circ}10^{-3}$ М, $C_{_{NH3}}=1$ М; 2- чистый $Na_{_2}S_{_2}O_{_3}$

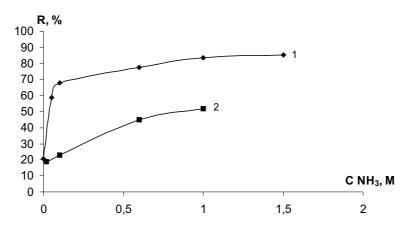


Рис. 2. Влияние концентрации аммиака на извлечение золота из руды в раствор. $t=25^{9}$ C, $\tau=3$ ч. Содержание золота в руде 3,47 г/т, $C_{Na,S,O_3}=0.3$ М. $1-C_{Cu(II)}=5 \cdot 10^{-3}$ М; 2-6 отсутствие медноаммиачного комплекса

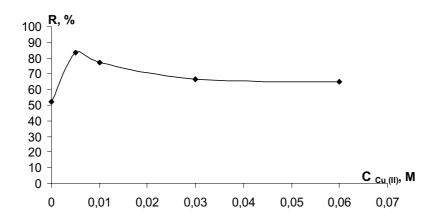


Рис. 3. Влияние концентрации ионов $Cu(NH_s)_4^{-2}$ на извлечение золота из руды в раствор. $t=25^{\circ}C$, $\tau=3$ ч. Содержание золота в руде 3,47 г/т, $C_{NH_3}=1M$, $C_{Na_2S_2O_3}=0.3~M$

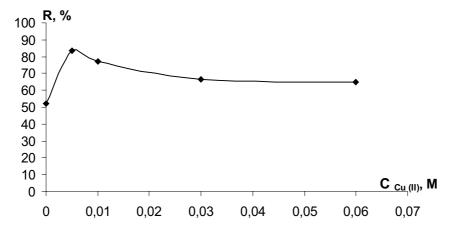


Рис. 4. Кинетические кривые тиосульфатного выщелачивания. $C_{NH_3}=1M,\ C_{Na_2S_2O_3}=0.3\ M,\ C_{Cu(II)}=5 \cdot 10^{-3}\ M.$ Содержание золота в руде 4,74 г/т. $1-25^{\circ}C,\ 2-40^{\circ}C,\ 3-60^{\circ}C$

Для ионитов Purolite A-100 и AB-17-30П, показывающих наибольший процент извлечения, получены изотермы сорбции и кривые насыщения (рис. 6 и 7). Из этих данных можно сделать вывод как о несколько меньшей селективности ионитов к золоту при сорбции из тиосульфатных растворов, так и более низкой скорости сорбции золота по сравнению с цианидными растворами (см. сообщение 1).

По результатам экспериментов по десорбции золота сернокислым раствором тиомочевины, представленным в табл. 2, видно, что со всех ионитов золото практически полностью десорбируется в условиях эксперимента. Процент десорбции золота с углеродных сорбентов не превышает 19 %. Увеличение времени десорбции не приводит к повышению процента десорбции золота с углеродных сорбентов. Столь прочную связь на углеродных сорбентах тиосульфатных комплексов золота, вероятно, можно объяснить восстановительным механизмом сорбции последних [4].

Таким образом, процесс тиосульфатного выщелачивания является конкурентоспособным по сравнению с цианидным, а аниониты Purolite A-100 и AB-17-30П могут быть использованы для извлечения золота из тиосульфатных растворов.

Таблица 1 Сорбшионные свойства ионитов по отношению к золоту в растворах после тиосульфатного вышелачивания окисленной руды. $V_{p-pa}=100$ мл, $m_{copfeera}=100$ мг, pH=11.3, $C_{Aa}^{0}=3.67$ мг/л, $C_{Me_2S_2O_2}=0.2$ М, $C_{Coull}=0.005$ М, $C_{MR}=1.0$ М, t=24 ч

Сорбент	D	R, %
АМ-2Б	235.7	19.1
Purolite A-100	374.5	27.2
D301g	301.4	23.2
AB-17-8	320.1	24.3
AB-17-30[]	359.3	26.4
АМП	296.8	22.9
лк-7	187.7	15.8
WS-460	248.3	19.9
WSC=470	235.6	19.1

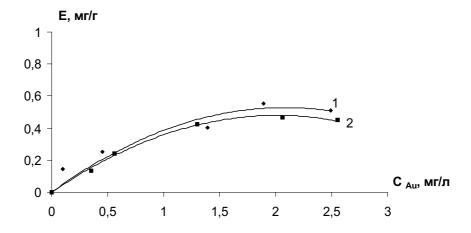


Рис. 5. Изотермы сорбции золота из тиосульфатных растворов pH = 11.4, $C_{Na_2S_2O_3} = 0.1M$, $C_{Cu(II)} = 5 \cdot 10^{-3} M$, $C_{NH_3} = 1M$, $t = 25^{\circ}C$, $\tau = 24$ ч. 1 - Purolite A-100, $2 - AB-17-30\Pi$

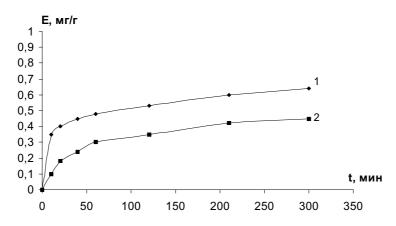
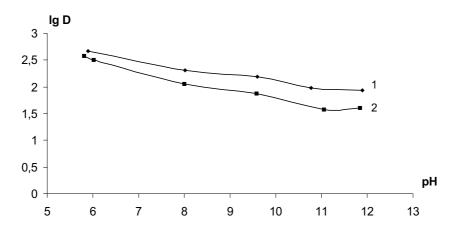


Рис. 6. Кривые насыщения сорбентов при сорбции золота из тиосульфатных растворов. pH=11.6, $C_{Na_3,S_2O_3}=0.1M$, $C_{Cu(II)}=5 \cdot 10^{-3} \, M$, $C_{NH_3}=1M$, $t=25^{\theta}C$. $1-Purolite A-100, 2-AB-17-30\Pi$



Puc. 7. Влияние pH на сорбцию золота из тиосульфатных растворов. 1 — Purolite A-100, 2 — AB-17-30П

Таблица 2

Десорбция золота в статических условиях сернокислым раствором тиомочевины.

$$m V_{p-pa\ TM} = 20\ MЛ, \, m_{cop6ehra} = 100\ MГ, \, C_{TM} = 80\ \Gamma/Л, \, C_{H_2SO_4} = 30\ \Gamma/Л, \, T = 60^{\circ}C, \, t = 2\ ч$$

Сорбент	$R_{_{десор 6}}$, %, тиосульфатного комплекса
АМ-2Б	95,0
Purolite A-100	97,7
D301g	>99,9
AB-17-8	94,4
АВ-17-30П	>99.9
АМП	97,3
ЛК-7	18,9
WS-460	13,9
WSC-470	7,9

СПИСОКЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов / А.Н.Зеликман, Г.М.Вольдман, Л.В.Беляевская.— М.: Металлургия, 1975.—504 с.
- 2. Воробьёв А.Е. Кинетика процесса тиосульфатного выщелачивания и пути его интенсификации / А.Е.Воробьёв, А.А.Щелкин, Т.В.Чекушина, К.Г.Каргинов // Материалы IV конгресса обогатителей стран СНГ. Т. 1.— М.: МИСиС, 2003.— С. 49-51.
- 3. Кононова О.Н. Хроматографические методы разделения и концентрирования / О.Н.Кононова; Краснояр. гос. ун-т.— Красноярск, 1990.—44 с.
- 4. Тарасенко Ю.А. Селективность восстановительной сорбции благородных металлов активными углями / Ю.А.Тарасенко, А.А. Багреев, В.В.Яценко // Журн. физ. химии. 1993. Т.67. № 11. С. 2328-2332.
- 5. Технологическая инструкция первой очереди Олимпиадинской ЗИФ, Красноярск, 1999.–75с.
- 6. Abbruzzese C. Thiosulphate leaching for gold hydrometallurgy / C. Abbruzzese, P. Fornary, R. Massidda, F. Veglio, S. Ubaldini // Hydrometallurgy.—№ 39. 1995.—Pp. 265-276.

INVESTIGATION OF SORPTION RECOVERY OF GOLD FROM ORES OF OLYMPIADINSKOE DEPOSIT

Issue 2. Sorption of gold from thiosulphate solutions

V.S. Klimantsev, O.B. Voronina, O.N. Kononova, A.G. Holmogorov

The thiosulphate leaching of the oxidized ore was investigated and the optimal conditions for this process were found out. The sorption recovery of gold from solutions after the thiosulphate leaching was studied. The effect of gold concentration as well as sorption time and pH on gold recovery from the solutions obtained was investigated.