

УДК 546.59

Нецианидные растворители для извлечения золота из золотосодержащих продуктов

А. Г. ХОЛМОГОРОВ¹, Г. Л. ПАШКОВ¹, О. Н. КОНОНОВА²,
Ю. С. КОНОНОВ¹, В. П. ПЛЕХАНОВ¹

¹ Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН,
ул. К. Маркса, 42, Красноярск 660049 (Россия)
E-mail: chem@krsk.infotel.ru

² Красноярский государственный университет,
проспект Свободный, 79, Красноярск 660041 (Россия)

(Поступила 13.03.2001)

Аннотация

Исследованы выщелачивание золота из продуктов химической подготовки арсенопиритных концентратов тиосульфатными и тиоцианатными растворами, а также сорбционное выделение комплексов золота на углеродных адсорбентах и ионитах.

ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] рассмотрено растворение золота и серебра растворителями различных типов. Следует отметить, что извлечение золота из упорных сульфидных золотосодержащих руд и концентратов достигается после их гидрометаллургической подготовки (окисления пирита и арсенопирита в автоклавах, азотнокислого вскрытия, бактериального выщелачивания) [2, 3]. Гидрометаллургическая подготовка сульфидных концентратов позволяет получить химические продукты, из которых извлечение золота можно осуществлять посредством выщелачивания нецианидными комплексообразующими реагентами. Процессы с применением тиомочевинных и тиосульфатных растворов использованы для извлечения золота из различных минеральных продуктов [1, 2, 4, 5]. В меньшей степени исследованы процессы выщелачивания золота тиоцианатными растворами в виде выделения комплексных ионов $[\text{Au}(\text{SCN})_n]^-$ [1, 6–8].

Термохимия тиоцианатных систем для процессов извлечения золота из руд и рудных материалов рассмотрена в работе [6] как

альтернатива выщелачиванию благородных металлов цианидами. На основе термодинамического анализа системы $\text{SCN}^- - \text{Au} - \text{H}_2\text{O}$ показано, что растворение золота обусловлено образованием прочных комплексов типа $\text{Au}(\text{SCN})_2^-$, $\text{Au}(\text{SCN})_4^-$ [6, 9]. Выщелачивание золота из минеральных продуктов происходит наиболее эффективно при pH 1–3 и концентрации тиоцианат-ионов 0.01–0.05 моль/л. Авторы [4, 7, 8], изучая растворение благородных металлов в тиоцианатных электролитах, пришли к выводу о перспективности использования тиоцианатов в гидрометаллургии золота. При этом отмечается доступность реагента, его низкая токсичность, устойчивость в кислых растворах, возможность регенерации и повторного использования растворов.

Учитывая необходимость расширения базы нецианидных растворителей в гидрометаллургии золота, мы исследовали извлечение золота из арсенопиритных сульфидных концентратов с использованием тиоцианатного выщелачивания из химически подготовленного продукта и сорбционного выделения золота из тиоцианатных растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидрометаллургическую подготовку концентратов к растворению золота проводили азотнокислотным методом [3]. Путем разложения пирита и арсенопирита из концентрата в раствор извлечено 93–96 % золота, сера осталась в твердом осадке в виде элементарной (5.1–5.3 %), а мышьяк и железо (0.4–1.2 %) в этом осадке находятся в оксидной форме, а также в виде арсенатов и гидроксидов железа.

Выщелачивание золота из продукта проводили в термостатированной ячейке при интенсивном механическом перемешивании суспензии (более 600 об/мин). Содержание золота в растворах определяли атомно-адсорбционным методом, а твердый остаток разлагали в смеси соляной и азотной кислот в соотношении 1:3. По данным анализа рассчитывали количество извлеченного в раствор золота.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние pH раствора

В процессе выщелачивания величина pH пульпы изменялась незначительно (0.1–0.2 единицы). Интервал pH растворов варьировали в пределах 1.5–8 в зависимости от возможных технологических вариантов.

Как следует из рис. 1, наибольшее извлечение золота из твердого продукта достигается

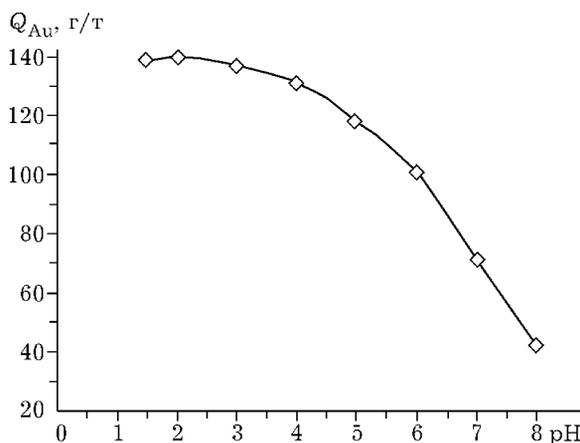
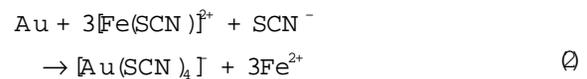


Рис. 1. Зависимость выщелачивания золота из продукта химической подготовки концентрата от pH тиоцианатного раствора: равновесная концентрация KNCS 0.5 моль/л; время 6 ч; температура процесса 21–22 °С; соотношение твердой и жидкой фаз 1: 20.

ется в слабокислой среде (pH 1.5–3). Повышению извлечения золота способствует растворение гидроксидных соединений железа твердой фазы, приводящее к открытию частиц золота для растворителя. Извлечение золота на уровне 137–145 г/т составляет ~91–93 % от массы имеющегося в навеске Au. Слабокислая среда пульпы выщелачивания соответствует технологии химической подготовки арсенопиритных концентратов. После вскрытия не требуется дополнительно отмыывать продукт от ионов железа (III) и водорода, поскольку процесс ускоряется за счет протекания реакции растворения



или при образовании тиоцианатных комплексов железа $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$:



Влияние концентрации KNCS

Концентрацию тиоцианата калия варьировали в пределах 0.1–1 моль/л (рис. 2). Следует отметить, что увеличение концентрации тиоцианат-ионов влияет как на скорость растворения золота, так и на количество извлеченного металла. При концентрации KNCS

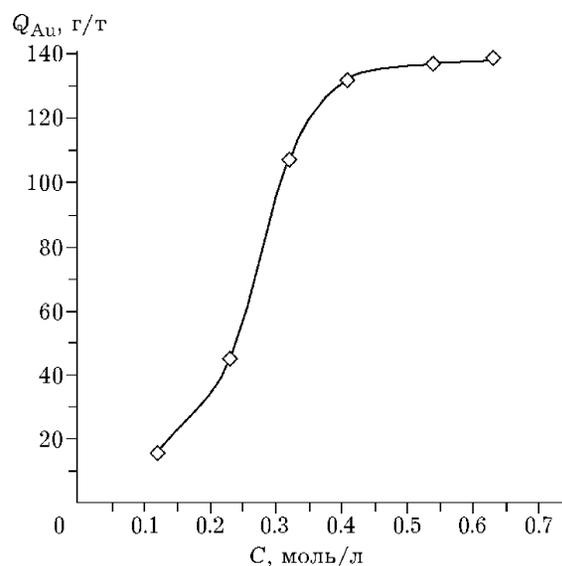


Рис. 2. Зависимость выщелачивания золота из продукта химической подготовки концентрата от концентрации KNCS в растворе: pH 2.1–2.3; время 6 ч; соотношение твердой и жидкой фаз 1:20.

около 0.2 моль/л наблюдается выделение более 91 % золота, однако время достижения этого уровня увеличивается до 8–8.5 ч против 3.5–4 ч при выщелачивании в 0.5 М растворе KNCS, что свидетельствует о лимитировании процесса растворения диффузионной стадией. Кроме того, возможно закрытие частиц золота оксидными пленками или осаждающейся серой. Увеличение концентрации KNCS более 0.5 моль/л не приводит к повышению скорости растворения и количества извлекаемого золота. Полученные экспериментальные данные позволяют рекомендовать для опытных испытаний выщелачивания золота из золотосодержащих продуктов растворы KNCS с концентрацией 0.3–0.5 моль/л и pH 2–3.

Влияние температуры

Температурный режим исследован в пределах 15–60 °С. При этом извлечение золота из продукта увеличивается с ростом температуры на 1.5–2.8 %, а время достижения равновесия снижается от 5–6 до 3–3.5 ч. Нам установлено, что процесс выщелачивания наиболее эффективно протекает при 35–40 °С, поскольку прирост степени извлечения золота и скорости его растворения при температуре 55–60 °С несопоставим с энергетическими затратами.

Сопоставление комплексообразующих реагентов

Сравнение скорости растворения золота из продуктов химической подготовки концентратов различными комплексообразующими реагентами приведено на рис. 3. Цианирование проводили в делительной воронке с воздушным перемешиванием суспензии. Степень извлечения золота цианидом натрия за 78–94 ч составила 89–93 %. Та же степень извлечения золота при выщелачивании тиомочевинной (Thio) достигается за 2.7–3.2 ч, тиосульфатом натрия – за 5.4–6.2 ч и тиоцианатом калия – за 4.8–5.1 ч. Таким образом, скорость выщелачивания снижается в ряду Thio > KNCS > Na₂S₂O₃ >> NaCN.

Следует отметить, что выщелачивание золота проводили при 21–22 °С, а выбор кон-

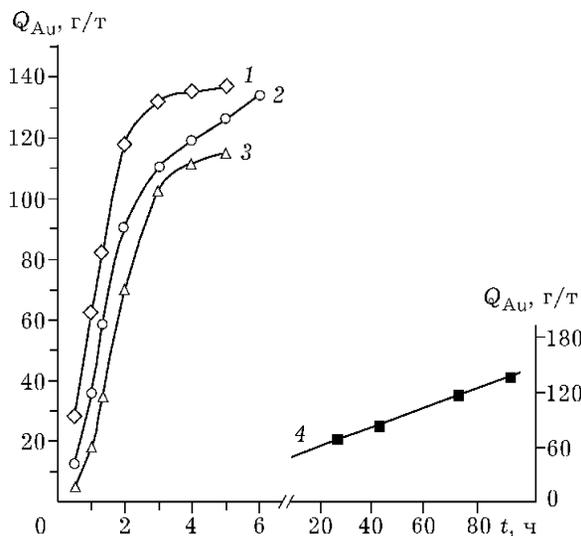


Рис. 3. Кинетические кривые выщелачивания золота: 1 – 0.5 М раствор тиомочевины в 0.2 М H₂SO₄; 2 – 0.4 М KNCS, pH 2.2; 3 – 0.4 М Na₂S₂O₃, pH 6.5; 4 – 0.1 % NaCN в NaOH, pH 11.5. Соотношение твердой и жидкой фаз 1:20, температура процесса 21–22 °С.

центраций Na₂S₂O₃, NaCN и тиомочевины осуществляли по рекомендациям работ [1, 2, 5, 10]. Повышение температуры до 40–50 °С, например для тиосульфатного выщелачивания, увеличивает скорость растворения золота, но приводит к образованию пленки на его частицах, состоящей главным образом из элементной серы, образующейся при разложении тиосульфата [2, 10].

На основании результатов, полученных для различных растворителей, можно сделать вывод о диффузионном характере растворения золота, и лишь в сернокислых растворах тиомочевины процесс протекает преимущественно в кинетическом режиме.

Извлечение золота из растворов, полученных после выщелачивания нецианидными растворителями

Для извлечения золота из тиоцианатных растворов авторами [2, 6–8] предложено использовать электрохимические, экстракционные, сорбционные методы, однако в этих работах исследованы растворы других типов. Мы применяли для этой цели сорбцию с использованием ионитов и углеродных адсорбентов. Известен широкий круг активных углей, применяемых в различных отраслях промышленности [11]. Для сравнения мы выбрали уг-

ТАБЛИЦА 1

Физико-химические свойства исследуемых углеродных сорбентов

Показатель	Адсорбенты			
	БАУ-А	УК-К	ЛКАУ-7	АБГ
Обменная емкость в Na ⁺ -форме, ммоль/г	2.5	2.2	2.1	2.5
Удельная поверхность, м ² /г	746	1450	969	390
Механическая прочность, %	78-84	90-93	87-92	78-83
Размер зерен, мм	1.2-3.8	1.2-5,4	0.8-4.5	0.6-1.2
Суммарный объем пор, см ³ /г	0.5	0.6	0.7	-
Насыпная плотность, г/см ³	0.56	0.46	0.62	0.58
Обменная емкость по золоту при сорбции из тиоцианатных растворов (рН 2,3), мг/г	2.4	2.1	1.9	1.8

леродные адсорбенты из ископаемого (каменный и бурый угли) и растительного (древесина, скорлупа орехов) сырья, а также аниониты различной основности и амфотерные иониты. Характеристики сорбентов приведены в табл. 1 и 2.

Для извлечения золота из тиосульфатных растворов в промышленности рекомендуют использовать углеродные адсорбенты [2, 10, 12].

Проведенные нами исследования показали, что можно более эффективно использовать аниониты и амфотерные иониты для сорбционного извлечения золота из этих растворов [13]. Следует отметить, что активность углеродных сорбентов при сорбции золота из тиоцианатных растворов выше, чем при сорбции из тиосульфатных (рис. 4). Как видно из рис. 4, тиоцианатные комплексы золота из-

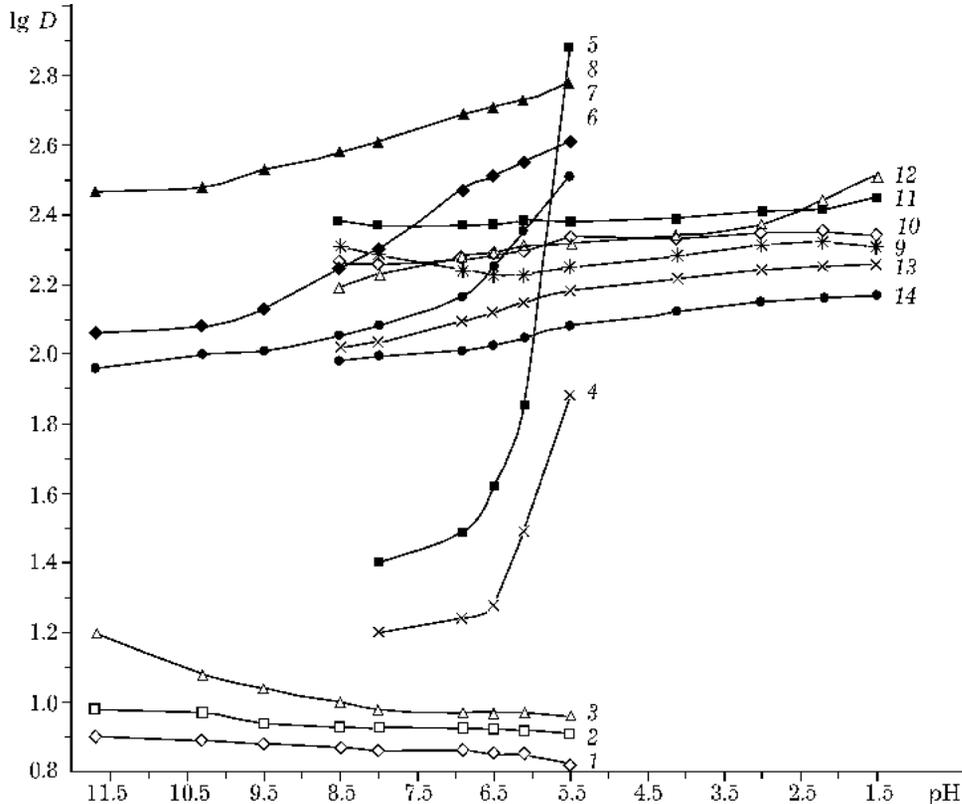
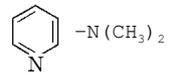


Рис. 4. Зависимость сорбции золота на углеродных адсорбентах БАУ-А (1, 11), АБГ (2), УК-К (3, 10), ЛКАУ-7 (9) и ионитах АВ-17-10П (8, 12), АР-100 (7, 13), АН-85-10П (4), АН-106-7П (5), АП-2-12П (6), АНКФ-5П (14) от рН тиосульфатных (1-8) и тиоцианатных (9-14) растворов. D — коэффициент распределения.

ТАБЛИЦА 2

Физико-химические свойства исследуемых ионитов

Показатель	Ионообменники					
	АН-85-10П	АН-106-7П	АП-2-12П	АР-100	АВ-17-10П	АНКФ-5П
Сополимер	Ак	Ак	Ст	Ст	Ст	ВП
Функциональные группы	$-(NH)_2(CH_2)_2$	$-NH(CH_2)NH(CH_2)NH_2$	$-\overset{+}{N}(CH_3)_2CH_2$ $-\overset{+}{N}(CH_3)_3$	$-\overset{+}{N}(CH_3)_3$ $-N(CH_3)_2$	$-\overset{+}{N}(CH_3)_3$	$-\overset{+}{C}H-P(=O)(ONa)_2$ 
ОЕ общая, ммоль/г	6.2	8.9	3.7	3.9	4.4	5.4
ОЕ по высокоосновным группам, ммоль/г	-	-	1.1	0.7	4.2	0.3
Объем пор, см ³ /г	0.57	0.69	0.59	1.2	0.47	0.39
Удельная поверхность, м ² /г	46	54	37	29	42	44
ОЕ по золоту при сорбции из тиоцианатных растворов (рН 2, 3), мг/г	3.3	2.9	3.2	3.4	3.9	3.1

Примечание. Ак - акриловый, Ст - стироловый, ВП - винилпиридиновый, ОЕ - обменная емкость.

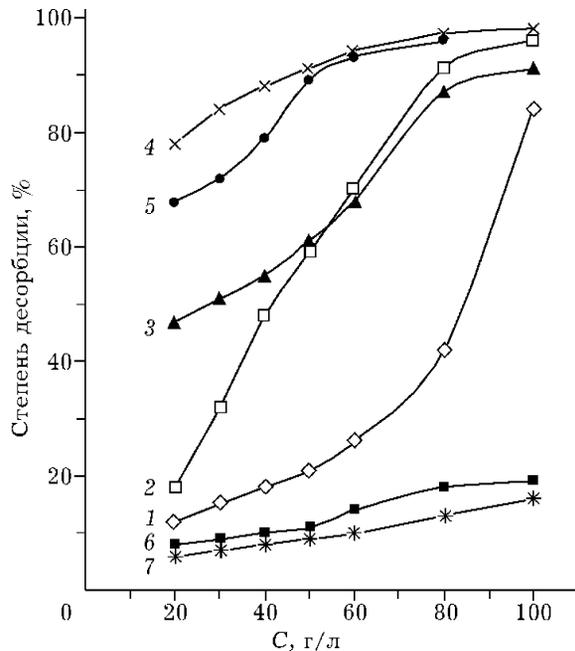


Рис. 5. Степень десорбции, тиоцианатных комплексов золота с ионитов АВ-17-10П (1, 2), АР-100 (3, 4), АНФ-5П (5) и углеродных адсорбентов БАУ-А (6) и УК-К (7) растворами тиомочевины в серной кислоте. $C_{H_2SO_4}$, г/л: 10 (1, 3) и 50 (2, 4-7). Время процесса 8 ч.

влекаются сорбентами в широкой области рН (1.5–8) без значительного изменения коэффициентов распределения (кривые 9–14). При этом и углеродные адсорбенты, и иониты практически полностью поглощают золото (99.9%), однако при сорбции из тиосульфатных растворов обменная емкость по золоту у углеродных сорбентов ниже, чем у ионитов (см. табл. 1, 2).

Следует отметить, что выбор сорбентов для селективного выделения золота из нецианидных растворов определяется условиями десорбции, которая осуществляется тиомоче-

винными растворами в серной кислоте. При этом тиоцианатные комплексы вымываются с углеродных адсорбентов всего на 12.7–18.6%, в то время как с ионитов в тех же условиях происходит практически полная (91–100%) десорбция золота (рис. 5). Следовательно, для разработки экологически малоопасной технологии извлечения золота можно использовать аниониты различной основности (см. табл. 2). Применение углеродных адсорбентов для этой цели возможно после разработки способа эффективной десорбции золота.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Г. Г. Минеев, А. Ф. Панченко, Растворители золота и серебра в гидрометаллургии, *Металлургия*, Москва, 1994.
- 2 В. В. Лодейщиков, *Изв. вузов. Цв. металлургия*, 5 (1999) 30.
- 3 А. Г. Холмогоров, Ю. С. Кононов, Г. Л. Пашков, *Химия в интересах устойчивого развития*, 8 (2000) 439.
- 4 *Gold Hydrometallurgy: Theory and Practice, Gold Bull. (Gr. Brit.)*, 32, 1 (1999) 36.
- 5 А. Г. Холмогоров, О. Н. Кононова, Г. Л. Пашков, *Журн. прикл. химии*, 73, 12 (2000) 1924.
- 6 O. Barbosa, A. Monhemins, *Precious Metals-89: Proc. Intern. Symp. TMS Ann. Meet., Las-Vegas, Febr. 27 - March 2, Warrendale, 1989*, p. 307.
- 7 Ю. В. Чурсанов, Е. Ю. Гамаюнова, И. А. Каковский, *Изв. РАН. Металлы*, 4 (1993) 54.
- 8 В. А. Бржквин, Т. Н. Винецкая, А. М. Левин, Там же, 4 (1999) 11.
- 9 В. И. Пешевицкий, А. М. Еренбург, В. М. Белеванцев, *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, 4 (1970) 75.
- 10 И. А. Жучков, П. П. Бубеев, В сб.: *Обогащение руд*, Иркутск, 1988, с. 112–117.
- 11 В. Ф. Олонцев, *Хим. пром-сть*, 8 (2000) 395.
- 12 И. А. Жучков, П. П. Бубеев, *Изв. вузов. Цв. металлургия*, 1 (1994) 82.
- 13 А. Г. Kholmogorov, O. N. Kononova, G. L. Pashkov, Y. S. Kononov, *Hydrometallurgy*, 59 (2001) 153.