



На правах рукописи

ГУДКОВ АЛЕКСАНДР СЕРГЕЕВИЧ

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЗОЛОТА ИЗ УПОРНОГО СУЛЬФИДНОГО СЫРЬЯ
С ПРИМЕНЕНИЕМ АВТОКЛАВНОГО ОКИСЛЕНИЯ И
СЕРОСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ**

05.16.02. – «Металлургия черных, цветных и редких металлов»

Автореферат
диссертации на соискание ученой
степени кандидата технических наук

25 НОЯ 2010

Иркутск – 2010

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении
высшего профессионального образования
«Иркутский государственный технический университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Минеев Г.Г.

Официальные оппоненты: доктор технических наук Патрушев В.В.;
кандидат технических наук Голодков Ю.Э.

Ведущая организация: Сибирский федеральный университет
(г. Красноярск)

Защита состоится 25 ноября 2010 г. в 12:00 ч. на заседании
диссертационного совета Д 212.073.02 Иркутского государственного
технического университета по адресу: 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова
83, корпус «К», конференц-зал.

С авторефератом диссертации можно ознакомиться на сайте www.istu.edu
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИрГТУ.


Автореферат разослан 22 октября 2010 г.

Отзывы на автореферат (в двух экземплярах, заверенные печатью
организации) просьба высылать по адресу: 664074, г.Иркутск-74, ул.
Лермонтова 83, ИрГТУ; ученому секретарю диссертационного совета
Д212.073.02 Салову В.М.

E-mail: salov@istu.edu

Тел./факс: (3952) 40-51-17

Ученый секретарь
диссертационного совета,
профессор



Салов В.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Основой современной металлургии золота является цианистый процесс, широко используемый как в отечественной, так и в зарубежной промышленности. Запасы богатых золотосодержащих руд постепенно сокращаются и с течением времени в обработку начинают вовлекаться более упорные руды с низким содержанием золота. Экологические аспекты в связи с применением цианистых растворителей (относящихся к СДЯВ) становятся все более актуальными. Это приводит к необходимости искать новые пути проведения процессов выщелачивания с применением экологически менее опасных растворителей. Часто золото тесно ассоциировано с сульфидами, и требует применение флотации с последующим автоклавным (АВ) или бактериальным вскрытием (БВ) концентратов. Традиционной схемой извлечения благородных металлов из кеков АВ и БВ является цианирование твердого остатка с предварительной щелочной обработкой, данный способ дорог и требует решения проблем, связанных с обезвреживанием растворов цианистого натрия и предварительной щелочной обработки кеков.

Актуальность работы определяется необходимостью комплексной переработки упорных сульфидных золотых концентратов и заменой цианида менее дорогим и менее токсичным сульфит-тиосульфатным растворителем, при интенсификации скорости процесса и снижении затрат на обезвреживание продуктов переработки.

Целью настоящей работы являлась разработка малотоксичного серосодержащего растворителя, изучение кинетических и термодинамических закономерностей поведения золота и серебра в сульфит-тиосульфатных растворах и создание на этой основе эффективного способа переработки кеков автоклавного окисления (АО), а так же оптимизация процесса автоклавного окисления применительно к последующему педцианистому выщелачиванию.

Методика исследования: в работе использовали следующие методы исследования и анализа: потенциометрия, потенциодинамический метод электрохимической кинетики, оптическая микроскопия, атомно-абсорбционный метод, пробирная плавка с химическим окончанием, компьютерный метод расчета изменения энергии Гиббса реакции и её константы равновесия через таблицы стандартных термодинамических функций.

Научная новизна. Определены термодинамические и кинетические зависимости процесса растворения золота и серебра в кислых и щелочных растворах сульфита и тиосульфата натрия, определен и изучен механизм пассивации золота и серебра в процессе выщелачивания. Произведена кинетическая и термодинамическая оценка добавок: аммиака, элементарной серы и двухвалентной меди, ускоряющих и активирующих процесс растворения золота.

Изучены параметры (температура, продолжительность, парциальное давление газов) проведения автоклавного процесса с целью оптимизации их для последующего сульфит-тиосульфатного выщелачивания благородных металлов

Разработана и опробована технология проведения автоклавного окисления (АО) в присутствии галогенид ионов в автоклавной среде с целью диспергирования (пересаднения) золота для улучшения показателей последующего сульфит-тиосульфатного выщелачивания. Подана заявка на патентование данного способа.

Изучены кинетические закономерности растворения золота и серебра из кеков автоклавного окисления в сульфит-тиосульфатных растворах.

Практическая значимость. На основе выполненных исследований предложен и успешно опробован в лабораторном и лабораторно-укрупненном масштабах способ переработки упорных сульфидных концентратов в слабокислой и щелочной средах с применением сульфит-тиосульфатных растворителей. Определены оптимальные условия проведения автоклавного вскрытия (АВ) сульфидных флотоконцентратов и выщелачивания кеков АВ растворителями на основе серы, при этом степень извлечения достигала золота – 94,1%, серебра – 72,1%. Золото и серебро из сульфатных растворов достаточно эффективно осаждаются цинковой пылью.

Разработанная технология проста в аппаратурном оформлении.

Апробация работы и публикации. Результаты работы, основные положения и выводы доложены на всероссийской научно-практической конференции с элементами научной школы для молодежи (2009), международной конференции XXV International Mineral Processing Congress (IMPC 2010), Международном совещании Современные проблемы обогащения и глубокой комплексной переработки минерального сырья (Плаксинские чтения 2008 и 2010 гг.). По результатам исследований опубликованы 9 научных работ, в том числе 4 статьи в изданиях рекомендованных ВАК РФ.

Структура и объем диссертации: Диссертационная работа состоит из 5 глав, общих выводов, списка литературы из 114 наименований. Работа изложена на 141 странице машинописного текста, содержит 16 рисунков, 30 таблиц, 1 приложение.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. В настоящее время основным гидрометаллургическим способом извлечения золота и серебра в нашей стране и за рубежом является цианирование. Способ существует уже более 100 лет, и, несмотря на ряд недостатков (длительность процесса, токсичность стоков, неприменимость к непосредственной переработке ряда упорных руд и концентратов), применяется повсеместно с теми или иными видоизменениями.

Расширение сырьевой базы золотодобывающей промышленности и вовлечение в переработку бедных, сложных по составу и упорных руд вызывает необходимость постоянного развития технологий. Это привело к

попыткам усовершенствования цианистых технологий за счет использования концентрированных цианистых растворов, усовершенствования аппаратуры цианирования (установки интенсивного цианирования), применения дополнительных стадий обогащения и вскрытия концентратов (автоклавное и бактериальное вскрытие с последующим выщелачиванием и др.). Современные экологические аспекты создают дополнительные трудности при внедрении цианирования на новых объектах в ряде ведущих стран.

В России и за рубежом непрерывно ведутся поиски новых растворителей золота и серебра, при этом основное внимание, кроме технологичности, уделяется экологичности и стоимости реагентов.

Решению данных проблем и поиску новых альтернативных растворителей для извлечения благородных металлов из продуктов АВ и БВ посвящено множество исследований. Одним из перспективных направлений является разработка растворителей на основе серы (тиосульфаты, сульфиты и др., а также различные их смеси с другими реагентами-активаторами – аммиаком, медью, серой и др.). Большое внимание исследователей уделено процессам растворения золота и серебра в растворах содержащих не насыщенные по кислороду анионы серы. Однако, несмотря на постоянный активный интерес исследователей к этим процессам из-за недостаточной изученности, до сих пор в мире практически нигде не внедрены эти технологии переработки руд и концентратов. Изучения требуют механизмы растворения в совокупности с факторами, так или иначе влияющими на процесс растворения благородных металлов.

Кски автоклавного окисления (АО) часто содержат значительное количество элементарной серы (0,1-5%) и имеют остаточную кислотность после фильтрации, что требует проведения подготовительных операций перед цианированием (например, щелочной обработки). Наличие сульфидной и элементарной серы в кеках АВ, способность сульфита натрия растворять серу, образуя тиосульфат, возможность проведения процесса растворения золота в кислых средах указывают на вероятность образования сульфит-тиосульфатного растворителя для извлечения золота и серебра из сульфидных продуктов непосредственно в процессе выщелачивания. Поэтому данные исследования направлены на изучение механизма растворения золота и серебра в серосодержащих растворителях, определению роли катализаторов и активаторов процесса, поиску оптимальных условий извлечения золота в раствор и созданию принципиальной технологии переработки сульфидных концентратов.

Термодинамические исследования растворения золота и серебра в серосодержащих растворителях. В геохимических условиях сера образует несколько ионов различной валентности, как следствие – более 40 элементов в том, или ином виде образуют соединения с серой. Наибольшее распространение имеют сульфиды и дисульфиды железа (4/5 всех сульфидов). Золото часто заключено в сульфидные образования железа, причем практика

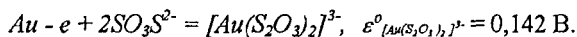
часто показывает, что чем больше массовая доля сульфидов в руде, тем более тонкодисперсно распределено золото.

Золото и серебро образуют растворимые комплексные соединения с целым рядом ионов, содержащих не насыщенную по кислороду серу.

Установлено, что в определенных условиях золото в серосодержащих растворах может образовывать комплексы: $[Au(H_2S)]^+$, $[Au(H_2S)_2]^+$, $[Au(H_2S)HS]$, $[Au(HS)]$, $[AuS]$, $[Au(HS)_2]$, $[Au(H_2S)_2S]^2$, $[Au(SO_3)_2]^{3-}$, $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$, кроме того возможно образование сульфида Au_2S . Ион золота с $S_2O_3^{2-}$ -ионом образует трехзарядный анионный комплекс $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$.

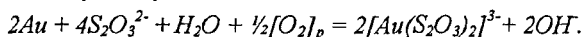
Ион тиосульфата связан с золотом очень прочно: при подкислении раствора сера не выделяется, а образуется свободная тиосульфатная кислота $H_3[Au(S_2O_3)_2] \cdot 2H_2O$. Определенная диссоциации комплекса $[Au(S_2O_3)_2]^{3-} = Au^+ + 2S_2O_3^{2-}$, $K_p = K_n = 10^{-26}$. Величина энергии Гиббса тиосульфатного комплекса золота $\Delta G_{298}^\circ = -1024,4$ кДж/моль.

Стандартный потенциал золота в тиосульфатной среде:



Сравнение равновесного потенциала кислорода в водных растворах и стандартного потенциала золота в тиосульфатной среде свидетельствует о термодинамической вероятности тиосульфатного растворения золота и при нормальной температуре в присутствии кислорода во всем диапазоне pH : даже при $pH = 14$. $\Delta s = \varepsilon_{O_2}^\circ - \varepsilon_{[Au(S_2O_3)_2]^{3-}}^\circ / Au = 0,26 \text{ В.}$

Реакция растворения золота в тиосульфатных растворах аналогична таковой цианистого растворения:



Энергия Гиббса этого процесса $\Delta G_{298}^\circ = -29,18$ кДж/г-атом Au при значении $K_p = 10^{5,11}$.

Проведены расчеты энергий Гиббса и констант равновесия для следующих условий: концентрация растворенного золота - 200 мг/л, кислорода - 3,2 мг/л, гидроксил-иона 170 мг/л, свободного тиосульфата 79 г/л. В этих условиях равновесный потенциал золота понижается до:

$$\varepsilon_{Au}^\circ = \varepsilon_{[Au(S_2O_3)_2]^{3-}}^\circ / Au + 0,059 \lg C_{Au} = 0,142 - 3 - 0,059 = 0,035 \text{ В,}$$

а величина энергии Гиббса и константа равновесия реакции принимают значения:

$$\begin{aligned} \Delta G_{298} &= \Delta G_{298}^\circ + 2,303 RT \cdot \lg \frac{C_{[Au(S_2O_3)_2]^{3-}} \cdot C_{OH^-}}{C_{SO_3^{2-}}^2 \cdot C_{O_2}^{1/4}} = \\ &= -29,18 + 5,706 \lg \frac{10^{-3} \cdot 10^{-2}}{0,5^2 \cdot (10^{-4})^{1/4}} = -29,18 + 4 \cdot 0,059 - 4 \cdot 0,059 = \\ &= -29,18 \text{ кДж/г-атом } Au, \quad K_p = 10^{5,11}. \end{aligned}$$

Установлено, что для реальных условий вероятность процесса сохраняется. При снижении концентрации растворенного золота вероятность процесса

тиосульфатного растворения металла повышается. Еще больше можно повысить термодинамическую вероятность процесса, увеличив концентрацию тиосульфата и кислорода.

Серебро с ионами тиосульфата образует два достаточно прочных комплекса состава $[AgS_2O_3]$ и $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$.

$\Delta G^{\circ}_{[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}} = -1027$ кДж/моль, и нормальный стандартный потенциал

серебра в тиосульфатной среде $\epsilon^{\circ} = 0,015$ В. Тиосульфатный комплекс серебра $[AgS_2O_3]$ менее стоек, энергия Гиббса его образования составляет 486 кДж/моль при величине константы нестойкости $K_n = 2,63 \cdot 10^{-9}$. Он образуется при крайнем недостатке свободных тиосульфат-ионов. Поэтому в реальных условиях выщелачивания существует комплекс $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$.

Сравнение стандартных потенциалов серебра в тиосульфатной среде и кислорода указывает на возможность тиосульфатного растворения серебра во всем диапазоне pH . При этом химизм растворения аналогичен растворению золота: $2Ag + 4S_2O_3^{2-} + H_2O + \frac{1}{2} [O_2]_p \approx 2[Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + 2OH$. Энергия Гиббса этого процесса $\Delta G^{\circ}_{298} = -75$ кДж/г-атом Au при значении $K_p = 10^{13,14}$, то есть вероятность растворения металлического серебра в тиосульфатной среде в присутствии кислорода значительно выше, чем у золота.

Отмечено, что, несмотря на высокую устойчивость золотых тиосульфатных комплексов, сам тиосульфат натрия со временем, особенно при нагревании, может разлагаться с образованием как элементарной серы S^0 , сульфит иона $\Delta G^{\circ}_{298} = 31$ кДж/моль так и сульфид-иона S^{2-} и сульфат иона SO_4^{2-} , $\Delta G^{\circ}_{298} = 93$ кДж/моль. Сульфид-ион S^{2-} может подвергаться гидролизу с образованием гидросульфид-иона: $S^{2-} + H_2O = HS^- + OH^-$, $\Delta G^{\circ}_{298} = 6,0$ кДж/моль.

Образующиеся продукты (сульфит и гидросульфид) сами являются дополнительными растворителями для благородных металлов.

Установлено, что сульфит-ион замедляет разрушение тиосульфата, растворяя золото и серебро так же, как и тиосульфат, но с меньшей скоростью. При наличии сульфит иона происходит окисление сульфидной серы до тиосульфат-иона: $6H^+ + 4SO_3^{2-} \cdot 2S^{2-} = 3S_2O_3^{2-} + 3H_2O$, который в свою очередь является основным растворителем золота и серебра. Золото в свою очередь слабо растворяется в сульфитной среде, но образует достаточно прочное соединение $[Au(SO_3)_2]^{3-}$.

Для выяснения характера поведения золота и серебра в реальных растворах были проведены кинетические исследования в сульфит-тиосульфатных растворах с изменением состава (различные добавки в виде активаторов и катализаторов процесса).

Исследование кинетики процессов растворения золота и серебра в сульфит-тиосульфатных растворах. Для изучения кинетики растворения золота и серебра в качестве основного применяли метод вращающегося диска, хорошо зарекомендовавший себя, и потенциодинамический метод поляризационных кривых с использованием потенциостата ИРС-pro-m.

Для проведения экспериментов была изготовлена установка вращающегося диска, образцы для электродов и диски изготавливали из золота и серебра чистотой 99,99%, которые тщательно шлифовали, полировали, затем промывали водой и протирали этиловым спиртом (диаметр диска составил 14 мм, и площадь соответственно 1,54 см²). Этому диаметру диска соответствует значение числа Рейнольдса от 128,6 до 5·10³ (от 50 до 2000 мин⁻¹, или 5-210 рад/с), т.е. соблюдается ламинарный режим обтекания поверхности диска.

Влияние гидродинамического режима на кинетику процесса растворения золота изучали в следующих условиях: концентрация тиосульфата натрия - 50 г/л, 25°C. При растворении золота чистым тиосульфатным раствором получена закономерность, характерная для процесса, протекающего в кинетической области (скорость растворения золота не зависит от интенсивности перемешивания и определяется скоростью протекания химической реакции). Скорость растворения золота в тиосульфатных растворах составила 0,5·10⁻¹⁰ г-атом Au/(см²·с), или 0,0354 мг/(см²·ч).

Изучение зависимости скорости растворения золота от концентрации тиосульфата натрия проводили при 25 °С, концентрации Na₂S₂O₃ от 10 до 100 г/л, скорости вращения диска 1000 мин⁻¹ (105 рад/с).

Установлено, что в чистом тиосульфате натрия в интервале концентраций от 10 г/л до 100 г/л наблюдается линейная зависимость между концентрацией комплексобразователя и скоростью растворения золота. Путем анализа графических зависимостей, определено, что скорость реакции растворения золота в чистом тиосульфатном растворе при нормальных условиях является функцией концентрации растворителя с положительным угловым коэффициентом наклона, равным $\tan\beta = 10^{-12} \frac{z - \text{атом Au}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})}{z / \text{л Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$. Соответственно,

при концентрации тиосульфата натрия 50 г/л скорость растворения составляет 0,5·10⁻¹⁰ г-атом Au/(см²·с), или 0,0354 мг/(см²·ч). Эта величина примерно в 30 раз меньше скорости растворения металла в цианистом растворе.

Константа скорости реакции, протекающей в кинетическом режиме, вычисленная из уравнения: $K = \frac{V}{C}$, составила 1,58·10⁻¹⁰ л/см²·с.

Влияние на скорость растворения исследовали в интервале температур 298-353 К (25-80 °С). Из кинетических кривых вычислены значения скорости растворения и константы скорости реакции для указанной области температур (табл. 1).

Таблица 1

Влияние температуры на скорость растворения золота
в тиосульфатном растворе

Температура, K	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	Удельная скорость растворения $\cdot 10^{-10}$ моль/см ² ·с	Константа скорости реакции $\cdot 10^{-10}$, л/см ² ·с	Lgk
298	3,356	0,5	1,58	-9,801
318	3,145	11,1	35,1	-8,456
353	2,833	58,3	184,2	-7,735

Согласно одному из способов опытного определения значения энергии активации, исследована кинетика реакции при нескольких температурах и построен график в координатах $\ln k - 1/T$ (рис. 1); тангенс угла наклона прямой на этом графике позволяет, в соответствии с уравнением Аррениуса, определить энергию активации процесса: $E_a \approx 2,303R \lg \alpha_i M$.

где: $R = 8,314$ Дж/(моль·град);

M – отношение масштаб по оси абсцисс и ординат.

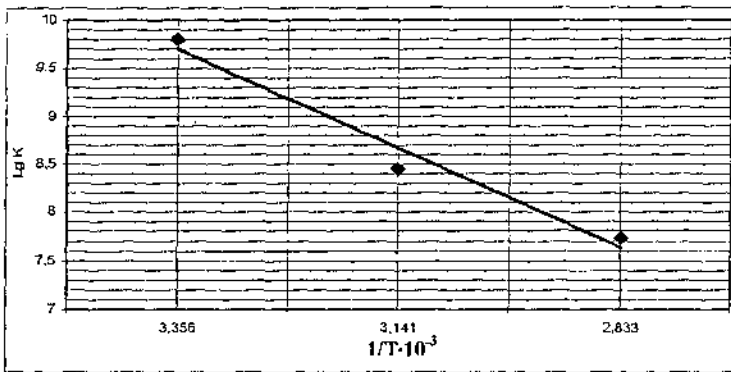
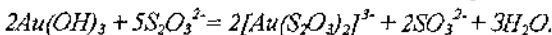


Рис. 1. Зависимость скорости растворения от концентрации тиосульфата
напряж, $T = 298$ K (25°C), $n = 1000$ мин⁻¹ (105 рад/с), $C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 50$ г/л

Соответственно, энергия активации составила $E_a = 75,6$ кДж/моль, что указывает на кинетическую область протекания реакции.

Определено, что процесс выщелачивания золота в тиосульфатной среде лимитируется скоростью реакции растворения окисных покрытий:



Для этой реакции $\Delta G_{298}^\circ = -141,9$ кДж/моль $\text{Au}(\text{OH})_3$.

Установлено, что при добавке S^{2-} -иона в количестве 10^{-5} моль/л (т.е. соли Na_2S в количестве 0,78 мг/л) отмечается увеличение скорости растворения в 8,3 раза. Однако повышение концентрации S^{2-} -иона более 10^{-5} моль/л приводит к вторичной пассивации золота уже за счёт отложения малорастворимых сульфидов золота (Au_2S и Au_2S_3).

Катализатором низкотемпературного тиосульфатного процесса растворения золота также является и сульфат меди $CuSO_4$. Медь, как и золото, образует тиосульфатный комплекс $[Cu(S_2O_3)_2]^{2-}$, который в свою очередь действует как окислитель в реакциях растворения золота, гидроксида золота и сульфида золота. В присутствии катализатора $CuSO_4$ скорость растворения золота в растворе тиосульфата натрия при температуре 25 °С возрастает почти в 20 раз (рис. 2) при загрузке сульфата меди(II) 5 г/литр, что составляет соотношение $\frac{C_{Na_2S_2O_3}}{C_{CuSO_4}} = 12$.

При исследовании влияния pH раствора на процесс, установлено, что в кислом диапазоне максимальная скорость растворения металла приходится на значение $pH = 5,8-6,2$, что соответствует наиболее чистой поверхности. При повышении кислотности, скорость растворения золота линейно падает (пассивация серой). В интервале pH от 6 до 12 также отмечается снижение скорости растворения металла (пассивация оксидно-гидратными покрытиями) при некоторой активации от $pH = 8,5-9,5$ (за счет присутствия ионов гидросульфида HS^-). При проведении опытов при концентрации тиосульфата натрия 50 г/л скорость растворения металла составила 0,58 мг/(см²·ч) при pH 6. Таким образом, в умеренно кислой среде скорость растворения золота на ~ 35 % выше скорости растворения металла в щелочном диапазоне ($pH = 8,5-9,5$). На вращающемся диске установлено, что в условиях растворения золота в слабокислых ($pH = 5,5-6,3$) тиосульфатных растворах при 25 °С и частоте вращения диска более 500 мин⁻¹ (53 рад/сек) скорость растворения металла составляет $0,0052 \frac{мг/(см^2 \cdot ч)}{г/л Na_2S_2O_3}$. При концентрации тиосульфата натрия 100 г/л скорость растворения металла составляет 0,52 мг/(см²·ч).

В слабокислой среде при использовании в качестве растворителя смеси сульфита и тиосульфата натрия установлено, что с течением времени наблюдается снижение скорости растворения в чистом тиосульфате натрия на 45% за 8 ч, а при использовании совместно сульфита натрия и тиосульфата натрия падение скорости растворения за 8 ч составило 11%.

Лабораторные исследования. Лабораторные исследования проводили с использованием флотоконцентрата, полученного в процессе укрупненных испытаний флотационного обогащения пробы руд зоны «Южная» месторождения «Пионер». Флотоконцентрат, содержал 35% сульфидов. Крупиность материала составила 93÷96% класса минус 0,074 мм, содержание золота во флотоконцентрате составляло 38,6 г/т, удельный вес – 3,6÷3,7 г/см³, состав приведен в табл. 2.

Состав флотоконцентрата

Массовая доля, %; содержание, г/т														
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe _{общ}	Fe _(S)	S _{общ}	S _(S)	Cu	Pb	Zn	As	CaO	K ₂ O	TiO ₂	Au, г/т	Ag, г/т
26,4	8,0	29,7	27,8	31,5	31,4	0,06	0,13	0,10	0,54	0,42	1,20	0,28	38,6	46,3

Флотоконцентрат подвергали автоклавному окислению в различных условиях (изменяя продолжительность и температуру процесса). Полученные продукты подвергали тиосульфатному выщелачиванию в разных условиях (состав растворителя, продолжительность, температура процесса, влияние различных добавок).

Подготовку кеков к сульфитному растворению золота проводили по двум вариантами: фильтрация с промывкой кека до нейтрального pH и фильтрация без отмывки. Кеки без отмывки после распульковки имели pH на уровне 3÷5, в зависимости от Ж:Т. Приведение значений pH до нужного для процесса тиосульфатного выщелачивания проводили путем добавления серной кислоты либо едкого натра.

Первичные эксперименты проведены на кеках АВ, полученных в процессе автоклавного вскрытия при температуре 160 °С и продолжительности 2 ч. (определено содержание элементарной серы в кеках АВ на уровне 0,2 %). Установлено, что только тиосульфат натрия не дает высокой степени извлечения металла в раствор и составляет 33-37% при pH 5-6, и 30-31% при pH 8-9. Опыты по извлечению благородных металлов растворителем, состоящим из смеси $Na_2S_2O_3$ и Na_2SO_3 (25 °С, $pH_{исх}$ 5, $C_{насо_3} = 30-33$ мг/л) показывают (рис. 2), что концентрации золота в растворе достаточно быстро (за 1÷2 ч) достигают значений (по золоту 1,94÷2,05 мг/л с доступом воздуха (извлечение 63%), и 1,74÷1,97 мг/л без доступа воздуха). Несмотря на это, концентрация металлов в растворе постепенно увеличивается и достигает 68% за 24 часа.

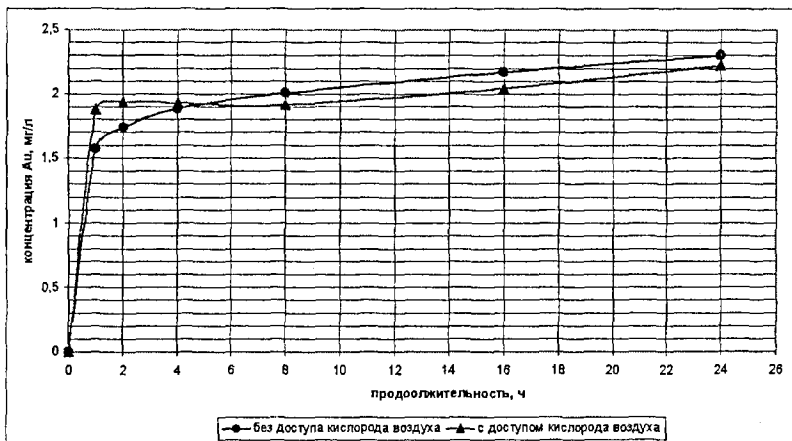
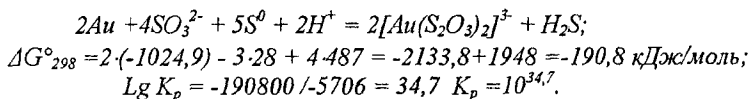
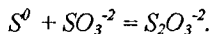


Рис. 2. Зависимость концентрации Au в растворе от продолжительности выщелачивания

Теоретически растворение золота в условиях отсутствия доступа кислорода воздуха может объясняться следующими термодинамическими расчетами:



В сравнении с системой, состоящей из одного только тиосульфата натрия, смесь тиосульфата и сульфита натрия в пропорции 1:1,2 более эффективно растворяет золото и серебро. Кроме того, как уже отмечено выше, в растворах в достаточной мере содержатся $Cu(II)$ и S^0 , при этом сульфит натрия растворяет элементарную серу, обеспечивая повышение концентрации промежуточных форм окисления серы. Это положение дает основание сделать вывод о положительном действии элементарной серы, растворяющейся реакции:

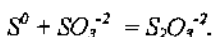


Применение второй стадии выщелачивания со сменой раствора позволяет поднять извлечение золота на 6÷8%, серебра — на 2÷2,5%. Установлено, что при продолжительных экспериментах влияние доступа воздуха становится незначительным. А при более продолжительных опытах (> 48 ч) наблюдается заметное (5÷10%) уменьшение величины извлечения золота в процессе выщелачивания с доступом воздуха.

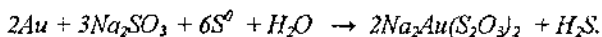
Поскольку, применительно к автоклавным технологиям вскрытия золота и серебра, при использовании тиосульфатного процесса имеется возможность использования тепла, которое выделяется в процессе окисления сульфидов, на частичный нагрев тиосульфатных растворов, с целью повышения скорости растворения без дополнительных затрат энергии, были исследованы

температурные зависимости. Эксперименты проводили на лабораторном встряхивателе с постоянным поддержанием температуры на уровне 60 и 80 °С. Параллельно исследовали влияние добавок элементарной серы и свободного доступа воздуха в процесс. Установлено, что ведение процесса при 80°С увеличивает скорость растворения золота, максимальная концентрация Au в растворе через 8 ч. достигает 4,6 мг/г (в 1,7÷2,2 раза выше чем при комнатной температуре).

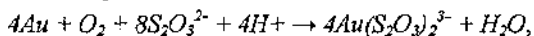
Введение элементарной серы в процесс выщелачивания положительно сказывается на скорости реакции при любой температуре, это может объясняться взаимодействием ее с сульфитом натрия Na_2SO_3 , с образованием иона тиосульфата по реакции:



На основании результатов данных экспериментов можно предположить механизм растворения золота растворами сульфита натрия по следующей реакции:



При этом элементарная сера может выполнять двойную роль: выступая как в качестве исходного вещества для образования тиосульфат иона, так и в качестве окислителя золота. Необходимо отметить аналогичность комплекса реакций, протекающих при выщелачивании сульфитом натрия в присутствии S^0 . При этом не исключено действие ее как окислителя через образование цепи политионовых соединений по реакции Вакенродера при взаимодействии сероводорода и диоксида серы. Положительное влияние кислорода в первые часы процесса выщелачивания, можно объяснять использованием кислорода в качестве окислителя по реакциям:



что, в свою очередь, увеличивает скорость протекания реакции.

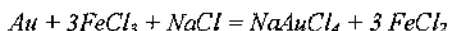
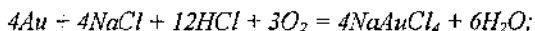
Изучена возможность оптимизации автоклавного процесса – продолжительность и температура проведения процесса. С целью определения влияния состава конечного продукта на скорость и полноту протекания процесса тиосульфатного выщелачивания золота и серебра из кеков АВ проведены исследования, краткие результаты которых представлены в табл. 3.

Оптимизация процесса автоклавного вскрытия

Условия процесса АВ			Извлечение цианированием в оптимальных условиях, %		Извлечение сульфит-тиосульфатным выщелачиванием, %	
t, °C	P, МПа	τ, ч	Au	Ag	Au	Ag
120	24	3	16-17	44-45	8-17	28-31
160	22	2	68-71	38-39	69-71	31-32
180	17	2	92-94	14-15	87-94	6-9
220	24	2	88-91	24-26	85-88	38-54
220*	30*	2*	95-97	64-67	93-94	65-72

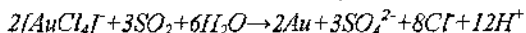
Примечание: *- продолжение процесса вскрытия с добавлением галогенидов.

Установлено, что степень извлечения благородных металлов сульфит-тиосульфатным выщелачиванием в раствор не превышает извлечения цианированием из тех же продуктов АВ. Данный факт свидетельствует о совпадении мер по оптимизации процесса АВ для тиосульфатного выщелачивания и цианирования. С целью интенсификации и улучшения результатов выщелачивания исследованы все известные в настоящее время способы интенсификации процесса АВ. Одним из перспективных направлений является увеличение площади границы раздела фаз золото-растворитель. С данной целью изучена возможность переосаждения благородных металлов в процессе АВ. Для достижения данного эффекта исследовано влияние галогенид-ионов на процесс АВ. При добавлении в состав пульпы направляющей на АВ NaCl , растворение золота протекает по реакциям:



при этом комплексобразователем выступает ион хлора, а окислителями являются кислород и хлорид трехвалентного железа.

Обратное осаждение золота, протекает по реакции:



в условиях до и во время снижения температуры и давления при проведении автоклавного процесса. Это объясняется тем, что хлоридные комплексы благородных металлов нестабильны в данной системе, так как стандартные окислительные потенциалы ϵ_0 золота и серебра в хлоридных растворах достаточно высоки (от 0,6 до 1,0 В). Соответственно, из хлоридных растворов золото и серебро легко восстанавливается многими восстановителями: хлоридами металлов, оксидом углерода, диоксидом серы, щавелевой кислотой, муравьиной кислотой и т.д.

Как показали дальнейшие исследования, переход благородных металлов в маточный раствор АВ осуществляется с последующим осаждением в твердой

фазе в тонкодисперсной форме. Кеки АВ с пересажженным золотом очень легко выщелачиваются сульфит-тиосульфатными растворами (табл. 3). По данному способу извлечения благородных металлов из сульфидных концентратов подана заявка на выдачу патента.

В ходе обобщения результатов проведенных исследований, сделаны следующие выводы: Содержание ионов меди (Cu^{2+}) в пульпе после фильтрации кека АВ часто оказывается достаточным для процессов сульфит-тиосульфатного выщелачивания, следовательно, дополнительно вводить медь в раствор иногда не требуется (зависит от начального содержания меди в концентрате и условий проведения АО). При добавлении NH_3 в раствор увеличивается степень извлечения золота на 3-10%. Дополнительный ввод элементарной серы в раствор несколько увеличивает степень извлечения золота (однако остаточное содержание S^0 в кеках АВ достигает 0,2%, что положительно сказывается на степени извлечения золота)

Укрупнено-лабораторные испытания процессов автоклавного вскрытия и сульфит-тиосульфатного выщелачивания флотоконцентратов. Испытания проводили в институте ОАО «Иргиредмет» с использованием автоклава для полупромышленных испытаний и гидрометаллургического оборудования. Основные задачи, ставившиеся при проведении испытаний, были следующие: подтверждение данных лабораторных опытов, проверка использования смеси сульфита и тиосульфата натрия для выщелачивания серосодержащих кеков автоклавного вскрытия, исследование возможности использования тиосульфатных растворов в обороте.

Для исследований технологии использовали флотоконцентрат, полученный, при обогащении золотосодержащих руд месторождения «Пионер». Крупность флотоконцентрата 96% класса минус 0,074 мм. Состав концентрата приведен в табл. 4.

Таблица 4

Состав флотоконцентрата

Массовая доля, %; Содержание, г/т														
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe _{общ}	Fe _(S)	S _{общ}	S _(S)	Cu	Pb	Zn	As	CaO	K ₂ O	TiO ₂	Au, г/т	Ag, г/т
26,4	8,0	29,7	27,8	31,5	31,4	0,06	0,13	0,10	0,54	0,42	1,20	0,28	26,6	46,3

Параметры автоклавного выщелачивания (температура, давление кислорода, продолжительность) и состав смеси (концентрация галогенид иона, концентрация серной кислоты) выбирали оптимальные для флотоконцентрата данного химического состава (ориентация на степень извлечения золота цианированием и исследуемым способом). В ходе испытаний определены следующие условия: температура проведения процесса АВ 220 °С, давление 2 МПа, добавка $NaCl$ 30 г/л, Ж:Т=2:1, серной кислоты 10 г/л. При проведении процесса автоклавного вскрытия без добавок галогенидов наблюдается

снижение извлечения благородных металлов в раствор на стадии последующего выщелачивания. Представляется возможным подобрать условия процесса АВ без добавления галогенид иона в процесс, однако при использовании дешевой и доступной добавки в виде $NaCl$ достигается высокая стабильность и увеличивается скорость и извлечение золота в раствор.

Результаты лабораторных исследований по выщелачиванию в основном подтвердились. Процесс выщелачивания протекает достаточно быстро, и максимальная степень извлечения достигалась уже за 3-4 часа. Опыты проводили при pH значений 5,0-5,5 и 8,7-9,5. Уровень pH поддерживался за счет добавления $NaOH$ либо серной кислоты.

В оптимальном режиме проведения процесса выщелачивания при температуре 25 °С, Ж:Т = 2:1, концентрация тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ - 15-30 г/л, сульфита натрия Na_2SO_3 - 18-36 г/л, NH_3 - 2 г/л, pH 5,2-5,5 степень извлечения золота в раствор составила 93-94%, при проведении процесса в слабощелочной среде (pH 8,8-9,5) - 92-93%.

В процессе выщелачивания концентрация ионов меди в растворе поддерживается на уровне 34-46 мг/л, за счет растворения ее из кеков, без добавления медного купороса. Концентрация остальных металлов составила свинца - 1-3 мг/л, железа 25-100 мг/л, цинка 3-6 мг/л.

Для извлечения золота и серебра из растворов выщелачивания применялась цементация на цинковую пыль. Процесс проводился при комнатной температуре, максимальное извлечение золота (94%) достигалось за 40-50 мин, серебра (76%) за 90-100 мин. Переработка цементного осадка сходного с осадками цианирования может осуществляться традиционными способами.

Изучена возможность использования растворов выщелачивания в обороте. Проведено 4 цикла выщелачивание-цементация, в результате выявлено, что каждый последующий цикл приводит к заметному снижению извлечения золота и серебра за счет накопления примесей (железо, сульфаты, и т.д.).

На основании данных, полученных при проведении укрупнено-лабораторных испытаний, выполнен сравнительный технико-экономический расчет затрат на переработку сульфидного флотоконцентрата. Экономические показатели сульфит-тиосульфатного выщелачивания сравнивали с показателями, рассчитанными для схемы цианирования (табл. 5).

За счет простоты аппаратного оформления гидromеталлургической части процесса, низкой стоимости и расхода реагентов, обе гидromеталлургические части технологической схемы переработки флотоконцентратов оказались близки по затратам. Однако расчет произведен без учета оборотных растворов, увеличения скорости растворения при повышении температуры растворов, более высокой скорости растворения переосажденных благородных металлов в сульфит-тиосульфатных растворах. Исследование возможности кондиционирования сульфит-тиосульфатных растворов и использование их в обороте заслуживает отдельного изыскания.

Таблица 5

Затраты на переработку сульфидных концентратов по различным гидрометаллургическим схемам (тыс. руб.)

№	Вид затрат	Способ переработки	
		АВ + цианирование	АВ + сульфит-тиосульфатное выщелачивание
1.	Капитальные:		
1.1.	Автоклавный цех		
1.2.	Гидрометаллургический цех		
2.	Содержание Au в исх. флотоконцентрате	26,6	26,6
3.	Извлечение золота в выщелачивающий раствор, %	92,5	94
4.	Получено Au из 1 т концентрата, г	25,6	25,0
5.	Расход реагентов кг/т:		
	NaCN	4	
	CaO	60	
	Гипохлорит кальция	47,5	
	Na ₂ S ₂ O ₃		40
	Na ₂ SO ₃		50
	NH ₃		6
6.	Цена реагентов, руб./т конц.:	1065	1927
	NaCN (105 руб./кг)	420	
	CaO (7 руб./кг)	420	
	Гипохлорит кальция (47,5 руб./кг)	225	
	Na ₂ S ₂ O ₃ (13 руб./кг)		520
	Na ₂ SO ₃ (27 руб./кг)		1350
	NH ₃ (9,5 руб./кг)		57
7.	Стоимость золота (1200 руб./г)	29526	30000
8.	Прибыль от реализации продукта, руб.	28461	28073

Положительным моментом является использование экологичных растворителей, не угрожающих окружающей среде. Возможность использования нового растворителя для сорбционно-активных концентратов. Увеличение скорости выщелачивания, что ведет к уменьшению капитальных и эксплуатационных затрат.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Наиболее перспективным способом гидрометаллургической переработки сульфидных концентратов является способ автоклавного вскрытия с последующим выщелачиванием благородных металлов.

2. Произведен термодинамический анализ устойчивости соединений золота и серебра в растворах содержащих сульфит и тиосульфат натрия.

Показана возможность растворения золота и серебра. Установлена термодинамическая возможность образования пассивирующих пленок.

3. С помощью метода вращающегося диска выявлено, что скорость растворения золота в щелочной среде протекает в кинетической области и лимитируется скоростью растворения кислородно-гидратных покрытий.

4. Скорость растворения золота в слабокислой среде при умеренной частоте вращения электрода (до 500 мин⁻¹) лимитируется диффузионной кинетикой. Повышение частоты вращения электрода более 500 мин⁻¹ переводит процесс из диффузионной области в кинетическую.

5. Результаты теоретических, лабораторных и укрупнено-лабораторных исследований позволили разработать новый способ извлечения благородных металлов из сульфидных концентратов. Способ заключается в автоклавном вскрытии флотоконцентрата с добавлением галогенид иона в процесс для переосаждения золота и серебра, отделении маточного раствора от твердого и последующей гидрометаллургической обработкой сульфит-тиосульфатными растворителями. Опыты позволили определить оптимальные параметры процесса: Ж:Т = 2:1, Т = 298 К (25 °С), концентрация тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ - 15-30г/л, сульфита натрия Na_2SO_3 - 18-36 г/л, NH_3 - 2г/л, рН 5,2-5,5 степень извлечения золота в раствор составила 93-94%, при проведении процесса в слабощелочной среде (рН 8,8-9,5) - 92-93%.

6. Эффективное извлечение золота и серебра из насыщенных растворов осуществляется цементацией на цинковую пыль при комнатной температуре. Сорбции золота на уголь и ионообменные смолы из сульфит-тиосульфатных растворов не происходит.

7. Свойство золота и серебра не осажаться из тиосульфатных растворов на активированный уголь указывает на возможность использования сульфит-тиосульфатного выщелачивания для гидрометаллургической переработки углистых концентратов с высокой сорбционной активностью, цианирование которых не позволяет достичь высоких показателей

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

1. Гудков А.С. Термодинамика взаимодействия сульфит-тиосульфатных растворов с благородными металлами / А.С. Гудков, И.А. Жучков, Г.Г. Минеев // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2010. №3. С. 35-40.
2. Минеев Г.Г. Оценка эффективности применения тиосульфатного выщелачивания к продуктам автоклавного вскрытия упорных сульфидных концентратов. / Г.Г. Минеев, А.С. Гудков // Плаксинские чтения: науч.-прак. конф. (Владивосток, 15-21 сентября), 2008. 258 с.
3. Гудков А.С. Оценка автоклавного окисления сульфидных концентратов применительно к последующему сульфит-тиосульфатному выщелачиванию благородных металлов / А.С. Гудков, Г.Г. Минеев, И.А. Жучков // Вестник ИрГТУ. 2010. №3. С.84-90.

4. Гудков А.С. Механизм и кинетика сульфит-тиосульфатного растворения золота. / А.С. Гудков, И.А. Жучков, Г.Г. Минеев // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2010. №5. С.62-68.
5. Гудков А.С. Сульфит-тиосульфатное выщелачивание сульфидных концентратов / А.С. Гудков, Г.Г. Минеев // Плаксинские чтения: науч.-прак. конф. (Казань, 13-18 сентября). 2010. 281с.
6. Alexander S. Gudkov. Thermodynamics of non-cyanide gold solvents / Alexander S. Gudkov, Igor A. Zhuchkov, Gennady G. Mineev // XXV International Mineral Processing Congress. Australia. Brisbane. 2010. P. 544-551.
7. Гудков А.С. Факторы, влияющие на растворение Au и Ag из кеков автоклавного вскрытия нецианистыми растворителями на основе серы / А.С. Гудков, Г.Г. Минеев, И.А. Жучков // Вестник ИрГТУ. 2010. №5. С.75-83.
8. Заявка на Пат. 20101247012 Способ переработки сульфидного сырья, содержащего благородные металлы / А.С. Гудков, Г.Г. Минеев, А.В. Богородский // Заявл. 16.06.2010.
9. Гудков А.С. Автоклавное окисление сульфидных концентратов применительно к сульфит-тиосульфатному выщелачиванию благородных металлов / А.С. Гудков, Г.Г. Минеев, И.А. Жучков // Золотодобыча. Иркутск. 2009. № 134.



Подписано в печать 20.10.2010. Формат 60 x 90 / 16.
Бумага офсетная. Печать трафаретная. Усл. печ. л. 1,25.
Тираж 120 экз. Зак. 155. Поз. плана 47н.

Лицензия ИД № 06506 от 26.12.2001
Иркутский государственный технический университет
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83