

## NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN  
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 408 (2014), 19 – 24

## INVESTIGATING GOLD LEACHING PROCESS USING SULFUR CONTAINING WASTE

G. Sugurbekova, G. Demeuova, A. Sharafudinov, N. Akhmetov, H. Sadieva

Nazarbayev University, PI NURIS, Astana, Kazakhstan.

E-mail: gulnar.sugurbekova@nu.edu.kz; ; gdemeuova@nu.edu.kz; nurlan.akhmetov@nu.edu.kz

**Key words:** process, to lixiviate, sulfur-containing.

**Abstract.** This paper presents the results of a study on the selection of conditions for alternative cyanide leaching process. The result is based on using less expensive and environmentally friendly lixiviant, which exhibits best recovery.

УДК 544.653.22

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЗОЛОТА СЕРУСОДЕРЖАЩИМИ ОТХОДАМИ

Г. Сугурбекова, Г. Демеуова, А. Шарафудинов, Н. Ахметов, Х. Садиева

Назарбаев Университет, NURIS, Астана, Казахстан

**Ключевые слова:** процесс, выщелачивать, серосодержащие.

**Аннотация.** В статье приведены результаты исследования по подбору условий проведения альтернативных цианидному процессов выщелачивания. Результатом является использование менее дорогого и экологически безвредного растворителя, который показывает наилучшее извлечение.

**ВВЕДЕНИЕ.** Во всем мире ведутся активные поиски способов использования тиосульфатов как выщелачивающих реагентов для извлечения золота. В зависимости от состава руд и выщелачивающих растворов степень извлечения золота составляет 50–96%. Образующийся очень прочный тиосульфатный комплекс извлекают из пульпы за счет сорбции на ионообменниках, отделяют сорбент и элюируют комплекс золото-тиосульфат политионатами [1], которые получают, используя в качестве окислителей тиосульфата иод, бром, перекись водорода. Незначительные остаточные количества иода и брома приводят к очень сильной коррозии технологического оборудования. Н. П. Волынский [2] показал связь таких различных процессов, как распад  $H_2S_2O_3$  и взаимодействие  $H_2S$  и  $SO_2$ . В книге предложен механизм образования политионатов и проведен критический анализ обширного экспериментального материала. В качестве выщелачивающих реагентов предложено использовать смеси солей (в основном тиосульфатов), а для элюции с ионообменного сорбента – органические соли политионовых кислот. Впервые в научной литературе для солей политионовых кислот и органических оснований, в основном ониевых оснований – употреблены как для самостоятельной группы химических соединений политионаты органических оснований [3, 4].

Тиосульфатное выщелачивание снижает нагрузку на окружающую среду, так как химические реагенты, используемые в данном процессе, уже используют в качестве удобрения в сельском хозяйстве. В работе [3] предложено использовать политионаты органических оснований для

элюции золотосодержащего комплекса с сорбента, представлен способ получения золота из сульфидных золотосодержащих руд после их вскрытия. Способ включает выщелачивание раствором смеси гидросульфита и тиосульфата натрия и аммония.

Авторами [5] разработан способ получения политионатов органических оснований (реакция Смолянинова):



где  $R_1R_2R_3$  = углеводородные радикалы,  $C_1 - C_{18}$ ; N- не только аммоний, но и другие органические соединения.

Замена реактивов в цианидном выщелачивании на реактивы в тиосульфатном выщелачивании приводит к резкому удешевлению процесса и его безопасности, а технологическое оборудование может быть использовано полностью. Отходы производства – это серусодержащие нетоксичные соединения, аналогичные минеральным удобрениям, в состав которых входят органические соединения, которые возможно играют вспомогательную роль при извлечении золота.

Тиосульфатное выщелачивание золота – потенциально привлекательная альтернатива процессу цианирования. Золото/медь содержащие руды часто не подходят для процесса цианирования из-за высокого потребления цианидов медью в руде, которое приводит к неприемлемо высокой стоимости. Меньшая стоимость реагента и потребление тиосульфата, в сравнении с цианидами, приводит к существенно более низкой стоимости.

### Результаты и обсуждение

Для выяснения условий взаимодействия было проведено рН-потенциметрическое исследование. Золоторудный образец растворили в царской водке и приготовили раствор золота, который брали в качестве модельной реакции для изучения процессов взаимодействия золота и тенгизской серы, отходов производства нефти. Раствор серных отходов готовили растворением серы в растворе щелочи. На рисунках 1, 2 приведены результаты рН-метрического исследования взаимодействия.

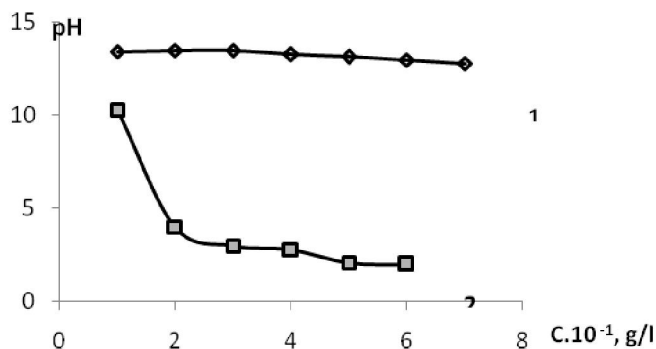


Рисунок 1 – Зависимость pH от концентрации: 1 – раствора золота; 2 – раствора  $S_T$

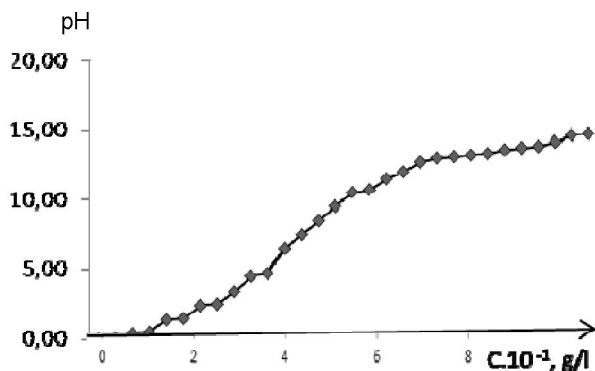


Рисунок 2 – Зависимость pH раствора серы от концентрации раствора золота

При рН-метрическом титровании было выявлено, что процесс взаимодействия идет при рН равном 8.

Для выяснения состава и условий существования комплексов металлов в щелочных растворах серы были изучены спектры поглощения растворов золота и серы (рисунок 3). Анализ спектров поглощения показал, что получены электронные спектры поглощения растворов золота и  $S_T$ , максимум поглощения золота лежит в области 312 нм и максимум поглощения раствора  $S_T$  в области 305 нм, в электронных спектрах поглощения растворов смесей растворов золота и серы эти полосы отсутствуют, что говорит о глубоком взаимодействии золота и  $S_T$ .

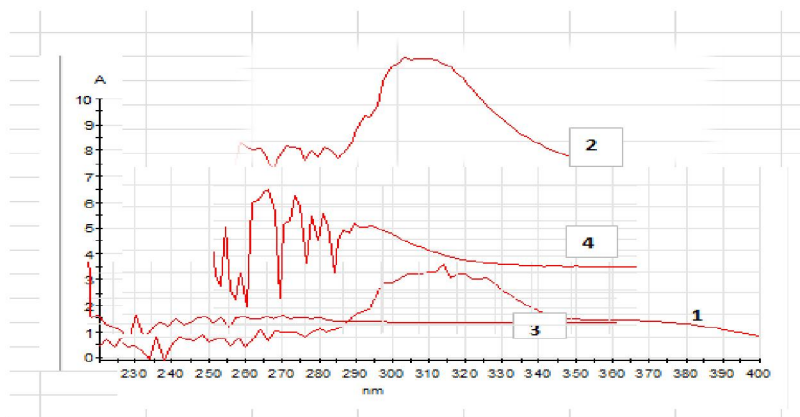


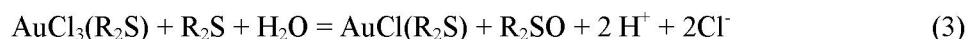
Рисунок 3 – Электронные спектры поглощения: 1 – щелочного раствора  $S_T$ ; 2 – раствора золота; 3 – комплекса золота с концентрированным раствором  $S_T$ ; 4 – комплекса золота с разбавленным раствором  $S_T$

Спектрофотометрический и рН – потенциометрический анализ растворов смесей тенгизской серы и раствора золоторудной породы показал о глубоком взаимодействии, т.к. идет смешение и изменение полос поглощения исходных растворов золота и серы. Взаимодействие идет при рН 8-9.

Таким образом, были исследованы составы и физико-химические условия (рН и концентрации исходных компонентов) взаимодействия  $S_T$  и золотосодержащих растворов в водных растворах, методами электронной спектроскопии и рН-метрии (рисунки 1-3). Полученные электронные спектры поглощения растворов золота и серусодержащих отходов очень хорошо согласуются с литературными. В спектре поглощения присутствуют две основные полосы: при  $\nu = 31800 \text{ см}^{-1}$  с  $\epsilon = 5600 \text{ л моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$  и при  $\nu = 44200 \text{ см}^{-1}$  с  $\epsilon = 40000 \text{ л моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$  [6]. Для извлечения и концентрирования довольно широко применяется координационная экстракция золота(III) органическими сульфидными в неполярных или малополярных растворителях:



Далее в органической фазе золото(III) восстанавливается до золота(I) избытком сульфида с превращением части экстрагента в сульфоксид.



В составе тенгизской серы содержатся органические остатки переработки нефти, что способствует восстановлению золота. Выбор серусодержащих отходов переработки нефти обусловлен содержанием органических компонентов, облегчающих процесс взаимодействия золота с серусодержащими компонентами.

Был проведен количественный анализ элементарного золота в исходных рудах. Исходная измельченная руда Васильковского ГОК содержит 2,2 г на тонну руды. В таблице 1 приведены количества элементарного золота. Данный анализ был проведен с использованием ААС (атомно-адсорбционный анализ).

Метод выщелачивания золота с использованием  $S_T$ , вместо цианирования дал положительные результаты. В каждую пробу из руды, в том числе, флотационную и сорбционную были добавлены  $S_T$  в присутствии слабощелочного аммиачного раствора, воздуха или  $\text{KMnO}_4$  в качестве окислителя. Окислительная способность каждого из реагентов представлена в таблице 2.

Таблица 1 – Содержание золота в рудах «Алтынтау Кокшетау» (ААС)

Проба	Au, г/т
Флотационная руда	0,7
Сорбционная руда	4,2
Исходная руда	2,2
С хвостохранилища	0,2

Таблица 2 – Содержание золота в рудах «Алтынтау Кокшетау» после выщелачивания S<sub>T</sub>

Пробы	Время, ч	Окислитель	Au, мг/л
Флотационная проба (№5)	6	Воздух	0,02
Сорбционная проба (№6)	6	Воздух	0,025
Флотационная проба (№9)	4	KMnO <sub>4</sub> , 0.05M	0,04
Флотационная проба (№10)	6	KMnO <sub>4</sub> , 0.05M	0,045
Сорбционная проба (№11)	4	KMnO <sub>4</sub> , 0.05M	0,036
Сорбционная проба (№12)	6	KMnO <sub>4</sub> , 0.05M	0,048

Согласно полученным результатам видно что, по истечению времени выщелачиваемость золота в аммично-тиосульфатном растворе растет в зависимости от времени перемешивания и типа окислителя. Также, извлечение золота выросло почти в два раза при использовании KMnO<sub>4</sub> по сравнению с воздухом. В таблице 3 даны начальные результаты выщелачивания с использованием S<sub>T</sub>. К примеру, степень выщелачивания сорбционной руды достигла 85,7% при данных условиях. В то время как извлечение золота из руд достигает примерно 70% при цианидном выщелачивании.

Таблица 3 – Количество извлекаемого золота после выщелачивания S<sub>T</sub> (ААС)

Пробы	Время, ч	Содержание Au после добавления S <sub>T</sub> на 1 г исходных материалов, ×10 <sup>-6</sup> г	Содержание Au в пересчете на 1 г исходных материалов, ×10 <sup>-6</sup> г	Выход по массе после добавления S <sub>T</sub> , %
Флотационная проба (№5)	6	1,44	0,7	–
Сорбционная проба (№6)	6	1,5	4,2	35,7
Флотационная проба (№9)	4	3	0,7	–
Флотационная проба (№10)	6	3,375	0,7	–
Сорбционная проба (№11)	4	2,7	4,2	64,3
Сорбционная проба (№12)	6	3,6	4,2	85,7

Тиосульфатное выщелачивание снижает нагрузку на окружающую среду, так как химические реагенты, используемые в данном процессе, уже используют в качестве удобрения в сельском хозяйстве. Выбор серосодержащего органического реагента обусловлен его меньшей токсичностью.

Результаты исследования концентрации металлов после выщелачивания серосодержащим реагентом представлены в таблицах 4, 5. Процент извлечения золота составляет от 84 до 95%. Процесс извлечения золота серосодержащими органическими реагентами в присутствии окислителей, аммиака и катализатора CuSO<sub>4</sub> сопровождается хорошим извлечением не только золота, но и таких сопутствующих металлов как серебро, медь и мышьяк.

Особенно мышьяк хорошо выделяется из сорбционной фракции при окислении кислородом воздуха (таблица 5).

Таблица 4 – Концентрация металлов после выщелачивания  $S_T$ 

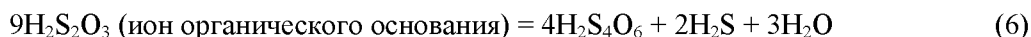
Наименование пробы	Массовая доля, мг/л				
	Au	Ag	Cu	Zn	As
Исходная руда, $S_T$ , воздух	0,06	0,05	11,53	0,03	49,67
Исходная руда, $S_T$ , перманганат	0,07	0,03	10,77	0,04	49,23
Флотационная руда, $S_T$ , воздух	0,03	0,02	7,25	0,04	1,42
Флотационная руда, $S_T$ , перманганат	0,04	0,06	9,37	0,04	1,43
Сорбционная руда, $S_T$ , воздух	0,13	0,47	18,47	0,05	130,73
Сорбционная руда, $S_T$ , перманганат	0,10	0,25	6,22	0,02	68,90
Сорбционная руда, $S_T$ , воздух, катализатор	0,08	0,12	6,98	0,09	17,16

Таблица 5 – Анализ содержания металлов в различных фракциях

Наименование пробы	Массовая доля определяемых элементов, м г/л				
	Au	Ag	Cu	Zn	As
Исходная руда	2,38	60,57	0,006	0,003	1,010
Сорбционная руда	4,63	102,99	0,210	0,008	17,71
Флотоконцентрат	0,78	65,14	0,004	0,003	0,012

Процесс извлечения металлов при обработке  $S_T$ , вероятно, достаточно удовлетворительно можно объяснить образованием полиотионатов, которые получаются при восстановлении сульфитов, содержащихся в серных отходах. Полиотионаты часто превращаются в тиосульфаты по реакции с некоторыми реагентами, такими как цианиды и сульфиты. Взаимодействие  $SO_2$  и  $H_2S$  в этаноле в присутствии органических оснований приводит к образованию полиотионовых кислот. Тем более в серных отходах нефтеперерабатывающей промышленности содержатся органические соединения с длиной углеводородной цепи от 8 до 22, что также способствует образованию полиотионатов, которые при тиосульфатном выщелачивании в последующей стадии десорбции раствора ионообменными смолами используются как элюенты.

Установлено, что образование тетраионовой кислоты сопровождается выделением сероводорода. На этой основе было сделано заключение о том, что происходит окисление тиосерной кислоты и что окислителем является сера. Под влиянием катализатора, иона органического основания, моноатомная сера, образовавшаяся при частичном разложении тиосерной кислоты (4) приобретает более сильно выраженные окислительные свойства, в связи с чем становится возможной реакция (5) [5]. Выделяющийся сероводород вступает во взаимодействие с  $H_2SO_3$ , а образующаяся при этом сера вновь реагирует по уравнению (5). Процесс описывается уравнением (6):



По-видимому, в зависимости от природы органического основания в той или иной степени успевают образоваться двухатомные молекулы  $S_2$ , что приводит к параллельному или исключительному образованию пентаионовой кислоты. Использование серосодержащих органических отходов способствует ускорению выщелачивания, увеличению выхода золота и уменьшению расхода выщелачивающего агента.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ.** Физико-химический анализ отходов производства золота позволил определить условия процессов выщелачивания:

- рН взаимодействия золотоносной руды и щелочных растворов  $S_T$  рН=8-9;
- получены электронные спектры поглощения растворов золота и  $S_T$ , максимум поглощения золота лежит в области 312 нм и максимум поглощения раствора  $S_T$  в области 305 нм, в

электронных спектрах поглощения растворов смесей растворов золота и серы эти полосы отсутствуют, что говорит о глубоком взаимодействии золота и  $S_T$ ;

– в результате поиска экологических способов извлечения золота в качестве реагента для выщелачивания золота был использован серусодержащий реагент  $S_T$ , процент извлечения золота составляет 86%.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Патент США № 6344068.
- [2] Вольнский Н.П. Тиосерная кислота, полиотионаты, реакция Вакенродера. – М.: Наука, 1971.
- [3] Смолянинов В.В., Шехватова Г.В., Смагин В.А. Способ получения золота из сульфидных золотосодержащих руд // Патент РФ №2385959, приоритет от 28.10.2008 г., опубликовано 10.04.2010 г., бюлл. № 10.
- [4] Смолянинов В.В., Шехватова Г.В., Смагин В.А. Способ получения полиотионатов органических оснований // Патент РФ № 2404948, приоритетот 12.09.2008 г., опубликовано 27.11.2010 г., бюлл. № 33.
- [5] Smolyaninov V.V. Electrophoresis and Thin-Layer Chromatography of Organic Base Polythionates // J. Chromatography, 53 (1970) 337-343.
- [6] Макотченко Е.В., Малкова В.И., Белеванцев В.И. Электронные спектры поглощения галогенидных комплексов золота (III) в водных растворах // Координационная химия. – 1999. – Т. 25, № 4. – С. 302-309.

#### REFERENCES

- [1] Patent SShA № 6344068.
- [2] Volynskij N.P. Tiosejnaja kislota, politionaty, reakcija Vakenrodera. M.: Nauka, 1971.
- [3] Smoljaninov V.V., Shehvatoва G.V., Smagin V.A. Sposob polucheniya zolota iz sul'fidnyh zolotosoderzhashhih rud. Patent RF №2385959, prioritet ot 28.10.2008 g., opublikovano 10.04.2010 g., bjull. № 10.
- [4] Smoljaninov V.V., Shehvatoва G.V., Smagin V.A. Sposob polucheniya politionatov organicheskih osnovanij. Patent RF № 2404948, prioritetot 12.09.2008 g., opublikovano 27.11.2010 g., bjull. № 33.
- [5] Smolyaninov V.V. Electrophoresis and Thin-Layer Chromatography of Organic Base Polythionates. J. Chromatography, 53 (1970) 337-343.
- [6] Makotchenko E.V., Malkova V.I., Belevancev V.I. Jelektronnye spektry pogloshhenija galogenidnyh kompleksov zolota (III) v vodnyh rastvorah. Koordinacionnaja himija. 1999. T. 25, № 4. C. 302-309.

#### АЛТЫНДЫ ЦИАНИДПЕН СІЛТІСІЗДЕНДІРУ ӘДІСІН КҮКІРТ ҚҰРАМДАС ҚАЛДЫҚТАРМЕН ЗЕРТТЕУ

Г. К. Сүгүрбекова, Н. К. Ахметов, Г. К. Демеуова, Б. А. Серікбаев, Д. Х. Қамысбаев

Назарбаев Университет, NURIS, Астана, Қазақстан

**Тірек сөздер:** әдіс, сілтісіздендіру, күкірт құрамдас.

**Аннотация.** Мақалада цианидке балама сілтісіздендіру әдісіне қолайлы шарттарды зерттеу нәтижесі келтірілген. Экологияға қауіпсіз бағасымен тиімді және ең жақсы алтынды еріткіш қабілеті бар химиялық ерітіндіні қолдану зерттеу жұмысының басты нәтижесі болып табылады.

Поступила 11.11.2014г.