

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 408 (2014), 25 – 29

THERMOGRAVIMETRIC TGA AND CALORIMETRIC DSC ANALYSIS OF SULFUR – WASTE FROM OIL PRODUCTION

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

Nazarbayev University, PI NURIS, Astana, Kazakhstan.

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

Key words: analysis, departure, oil.

Abstract. This paper presents the results of the study of thermo gravimetric TGA and calorimetric DSC analysis of block sulfur and comparative analysis of gold leaching process using sulfur based waste from oil production.

УДК 544.653.22

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ TGA И КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ DSC АНАЛИЗ СЕРЫ – ОТХОДА ПРОИЗВОДСТВА НЕФТИ

Г. К. Сугурбекова, Г. К. Демеуова, Н. К. Ахметов, А. Шарафулинов

Назарбаев Университет, NURIS, Астана, Казахстан

Ключевые слова: анализ, отход, нефть.

Аннотация. В статье представлены результаты изучения термического TGA и калориметрического DSC анализа серы – отхода производства нефти и сравнительного анализа процессов выщелачивания золота серосодержащими отходами производства нефти.

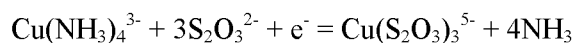
ВВЕДЕНИЕ. В последние десятилетия большое внимание уделяется альтернативам традиционному процессу цианирования для выщелачивания золота из руд. Интерес использования нецианидных методов для растворения золота связан с возрастающим беспокойством по поводу токсичности цианидов и неэффективности выщелачивания комплексных и углесодержащих руд. В дополнение к токсичности цианида, соединения цианидов металлов, получаемые при цианидном выщелачивании и другие цианидные соединения, оказываются в отвальных хвостах. Это может также вести к экологическим проблемам.

Тиосульфатное выщелачивание золота рассматривается как альтернатива традиционному цианидному выщелачиванию и имеет определенные преимущества. Этот процесс может быть рассмотрен как не токсичный, скорость растворения золота может быть быстрее, чем в цианидном, более высокие степени выщелачивания могут быть достигнуты для комплексных и углесодержащих руд [1]. Тиосульфат дешевле чем цианид. Традиционный цианидный процесс извлечения золота и серебра затрудняется наличием таких примесей металлов, как медь, мышьяк, сурьма, цинк и никель, которые расходуют цианид либо кислород. Выщелачивание тиосульфатом снижает помехи от этих примесей. Более того, присутствие меди может быть напрямую использовано в процессе выщелачивания [2].

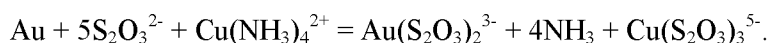
В настоящее время высокий расход реагентов и отсутствие дешевого процесса извлечения золота из растворов сделало тиосульфатное выщелачивание неэкономичным, по сравнению с

цианидным выщелачиванием. Как следствие, процесс не распространен в промышленных масштабах. Единственным действующим применением тиосульфатного выщелачивания золота являются примеры использования для углесодержащих сорбционных руд, где в отличие от цианида золота тиосульфат не адсорбируется на углесодержащем материале. Использование тиосульфата в качестве альтернативного выщелачивающего реагента высокотоксичному цианиду широко исследовалось на протяжении последних десятилетий. Большая часть из этих исследований проводилась для процесса с использованием тиосульфата аммония в присутствии меди, в котором аммиакат меди (II) является окислителем. Помимо данной системы, также были изучены системы, использующие другие окислители, с целью избежать потенциальные риски здоровью и экологии, связанные с аммиаком. Они включают железо-ЭДТК и железо-оксалат, основанные на добавлении тиомочевины в качестве катализатора.

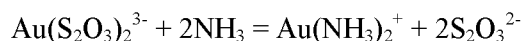
Химия системы тиосульфат аммония – медь сложна в связи с одновременным присутствием комплексообразующих лигандов таких как аммиак и тиосульфат, окислительно-восстановительная пара медь (II) – медь (I) и возможность реакций окислительного разложения тиосульфата, включающая образование тетраионата и других дополнительных серосодержащих соединений [3]. Окислительно-восстановительное равновесие между медистой-медной парой в аммиачном растворе представлена следующей реакцией [4-7]:



Следующая реакция показывает роль ионов меди (II), присутствующих в форме тетрааминного комплекса, в окислении золота из металлического состояния в ионное [5-7]:



Для эффективного растворения золота необходим окислительный потенциал в 150-200 мВ в сравнении со стандартным водородным электродом. Ауортиосульфатный комплекс является самым стабильным золотосодержащим соединением в выщелачивающей системе в диапазоне pH 8.5–10.5, в соответствии с концентрацией аммиака. Выше этих значений, когда pH становится более щелочным, преобладающее соединение золота представлено диамминным комплексом золота (I) [6]:



Металлическое золото стабильно, только если поддерживаются восстановительные условия, в частности E_h менее – 0.1 В. В таком случае, золото вообще не выщелачивается.

Результаты и обсуждение

Образцами для выщелачивания послужил окисленный флотоконцентрат с фабрики Васильковского ГОКа (ТОО «Алтынтау Кокшетау»), поступающий на цианирование. Процессы выщелачивания проводились в лаборатории физической химии ЧУ «NURIS». Для экспериментов использовались химически чистые реактивы и дистиллированная вода. В качестве выщелачивающего раствора приготавливались различные смеси. Контрольный выщелачивающий раствор различных концентраций приготавливался из тиосульфата натрия, аммония и раствора сульфата меди. Выщелачивающие растворы на основе серы готовились кипячением навесок 7 грамм серы в растворе 2 М Na_2SO_3 и 0.5% NaOH в течение 3 часов. Использовали комовую серу (~70%) и гранулированную серу (99,98%) Тенгизского месторождения.

Три навески высушенного и измельченного концентрата весом 10-100 г были помещены в 100-300 мл выщелачивающего раствора в конические колбы объемом 250 либо 500 мл. Смесь нагревалась до 70° С и перемешивалась при 300 об/мин с помощью нагревательной плитки с магнитной мешалкой в течение 3 часов. Далее смесь охлаждалась и отфильтровывалась для последующего анализа с использованием атомно-абсорбционного спектрометра. Все образцы анализировались на золото в растворе и сухом остатке фильтрования для проверки. Исходный флотоконцентрат также был проанализирован с использованием атомно-абсорбционного спектрометра.

Исследования с целью оптимизации процесса тиосульфатного выщелачивания привели к следующим результатам. Наиболее высокие степени выщелачивания анализируемых промышленных образцов были получены при следующих условиях: выщелачивающий раствор 0.2 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.1 М NH_3 , 0.01 М CuSO_4 ; pH = 10; температура – 80°C; скорость мешалки 400 об/мин. Результаты на оптимальных параметрах приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Степень извлечения золота тиосульфатными растворами различного происхождения на оптимальных параметрах

Основа выщелачивающего тиосульфатного раствора	Содержание золота в исходном концентрате, г/т	Содержание золота в образце, г/т	Степень извлечения золота, %
Комовая сера	26,4	10,5	39,7
Гранулированная сера	26,4	10,2	38,6
Тиосульфат	26,4	9,4	35,6

На основании полученных результатов можно судить о неприменимости тиосульфатного метода выщелачивания к существующей технологии производства Васильковского ГОКа, поскольку классическим методом достигается степень извлечения до 85%. Низкая степень выщелачивания связана со сложностью минерального состава упорных руд и спецификой процесса окисления на ГОКе. Однако сравнительно хорошие результаты выщелачивания позволяют сделать вывод о возможном потенциале использования комовой серы как источника для получения выщелачивающего реагента. В связи с чем возникает вопрос об изучении свойств комовой серы для более детального исследования механизма процессов выщелачивания металлов. Для чего были проведен термогравиметрический TGA и дифференциально сканирующий DSC анализ комовой серы, который представлен на рисунках 1, 2.

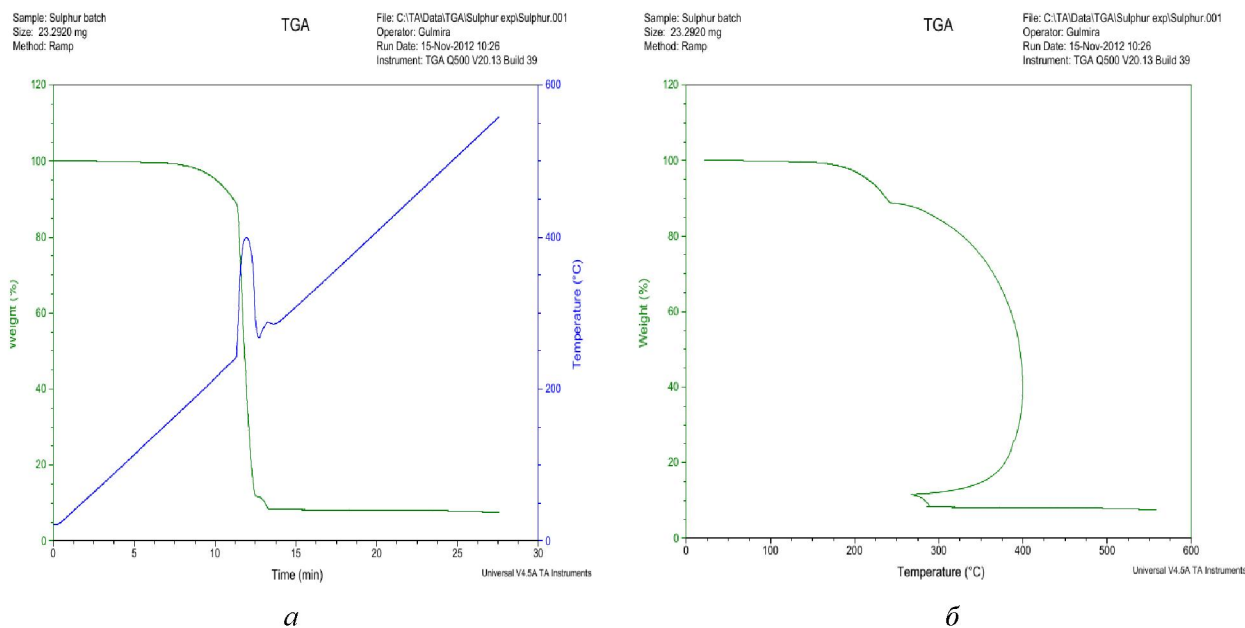


Рисунок 1 – Термогравиметрический анализ комовой серы:
а – кривые TGA; б – зависимость потери массы серы от температуры

На рисунке 1 а в области температур от 240 до 260°C наблюдается глубокий пик, характерный для процесса плавления вещества со скрытой теплотой плавления и потеря до 92% массы. На кривой 1б потеря массы наблюдается с температуры 190 °С с перегибом в области 250 до 270 ° С и составляет также 92 %. Вероятно, такое поведение кривой можно объяснить тем, что в отходах серы производства нефти могут находиться как кристаллическая, так и аморфная части вещества. Сера способна образовывать устойчивые цепочки и циклы из атомов. Наиболее стабильны циклические молекулы S_8 , имеющие форму короны, образующие ромбическую и моноклинную

серу. Это кристаллическая сера – хрупкое вещество жёлтого цвета. Кроме того, возможны молекулы с замкнутыми (S_4 , S_6) цепями и открытыми цепями. Такой состав имеет пластическая сера, вещество коричневого цвета, которая получается при резком охлаждении расплава серы (пластическая сера уже через несколько часов становится хрупкой, приобретает жёлтый цвет и постепенно превращается в ромбическую). Плавление серы сопровождается заметным увеличением объёма (примерно 15 %). Расплавленная сера представляет собой жёлтую легкоподвижную жидкость, которая выше 160 °С превращается в очень вязкую тёмно-коричневую массу. Наибольшую вязкость расплав серы приобретает при температуре 190 °С; дальнейшее повышение температуры сопровождается уменьшением вязкости и выше 300 °С расплавленная сера снова становится подвижной. Это связано с тем, что при нагревании серы она постепенно полимеризуется, увеличивая длину цепочки с повышением температуры. При нагревании серы свыше 190 °С полимерные звенья начинают рушиться.

Анализ зависимости скорости нагрева от температуры на кривых DSC показал наличие тройных пиков, что, возможно, связано со сложностью состава отходов серы, обусловленной наличием органических компонентов в смеси. На рисунке 2а в области температур 108–120 °С и 187 °С наблюдаются экзотермические переходы, вероятно, связанные с кристаллизацией серосодержащей смеси органических соединений. Рисунок 2б по существу повторяет ход кривой 2а (рисунок 2) и наблюдается интересное явление – в области температур 50–62,5 °С появился сложный эндотермический переход. Подобные переходы обусловлены наличием процессов плавления при нагревании смеси.

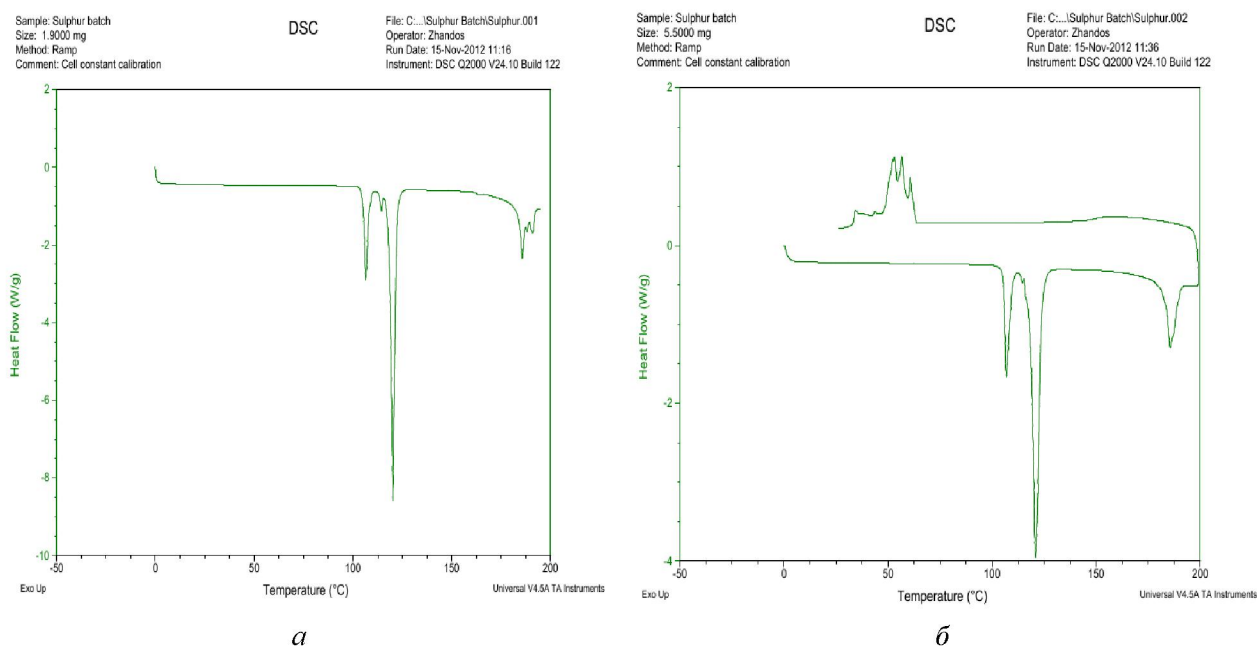


Рисунок 2 – Калориметрический DSC анализ комовой серы

Хорошее извлечение золота при использовании нефтяных отходов, вероятно связано с наличием органических компонентов в составе серы, что является предметом дальнейших наших исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ. Таким образом, тиосульфатное выщелачивание золота является подающим надежды процессом, поскольку может решить проблемы, возникающие при использовании цианидов, такие как токсичность и неспособность выщелачивать углесодержащие и комплексные руды. Сравнительный анализ выщелачивающих реагентов (исходные реагенты для получения тиосульфата: сера комовая – отходы нефтепереработки, тиосульфат и сера очищенная) показал преимущество выщелачивающего реагента, полученного с использованием серосодержащих отходов производства нефти.

REFERENCES

- [1] US Patent No: 6,344,068 Process for recovering gold from thiosulfate leach solutions and slurries with ion exchange resin – See more at:
[2] <http://www.patentbuddy.com/Patent/6344068#sthash.2coE0ifu.dpuf>
[3] Aylmore M.G., Muir D.M. Thiosulfate leaching of gold – A review. Minerals Engineering. 2001. 14(2), 135-174.
[4] Umetsu Y., Tosawa K. Dissolution of gold in ammoniacal sodium thiosulfate solution. Bulletin Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy. 1972. 28, 15 pp.
[5] Abbruzzese C., Fomyari P., Massidda R., Veglio F., Ubaldini, S. Thiosulfate leaching for gold hydrometallurgy. Hydrometallurgy. 1995. 39,265.
[6] Rath R.K., Hiroyoshi N., Tsunekawa M., Hirajima T. Ammoniacal thiosulphate leaching of gold ore. European Journal of Mineral Processing & Environmental Protection. 2003. Vol. 3. Issue 3. P. 344.
[7] Braul P. Thiosulfate Going Commercial. CIM Magazine. 2013. 8(1), 42-45.
[8] La Brooy S.R., Smith, P. Water management for gold recovery using alternative lixivants to cyanide. ALTA conference, 2013.

**КҮКІРТ ҚҰРАМДАС ҚАЛДЫҚТАРДЫ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЯЛЫҚ TGA
ЖӘНЕ КАЛОРИМЕТРИЯЛЫҚ DSC ӘДІСТЕРМЕН ТАЛДАУ**

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

Назарбаев Университет, ЖМ NURIS, Астана, Қазақстан

Тірек сөздер: талдау, қалдық, мұнай.

Аннотация. Мақалада күкірт құрамдас мұнай қалдықтарын термогравиметриялық TGA және калориметриялық DSC әдістермен талдау және бұл қалдықтарды қолданып алтын сілтізсіздендіру процессін салыстырмалы түрдегі зерттеу нәтижелері келтірілген.

Поступила 11.11.2014г.