УДК
624.153.7

А.Л. Самусев, В.Г. Миненко

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СУЛЬФАТ-ИОНОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ХИМИКО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЗОЛОТА ИЗ УПОРНОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ*

Широкое распространение получают процессы связанные с использованием водных растворов хлора для вскрытия и выщелачивания золота из упорных руд и концентратов (гидрохлорирование). Возможна промышленная реализация эффективного химико-электрохимического метода выщелачивания золота из упорного сульфидного минерального сырья. Суть предлагаемого метода заключается в растворении золотосодержащих сульфидов водным раствором хлорида натрия с высокой концентрацией гипохлоритионов, образующихся в процессе электрохимической обработки раствора. Обоснованы и разработаны основные технологические режимы выщелачивания золота из упорного минерального сырья на основе химикоэлектрохимического метода. Определен ограничивающий скорость растворения золота фактор – высокая концентрация в растворе сульфатионов, образующиеся в результате окисления сульфидов. Предложен эффективный метод периодической очистки растворителя от сульфатионов с помощью раствора $BaCl_2$. В результате исследования кинетики извлечения золота в процессе химикоэлектрохимического выщелачивания установлено, что увеличение продолжительность выщелачивания упорного концентрата с периодической очисткой растворов от сульфатионов с 10 до 20 ч обеспечило повышение извлечения золота в продуктивный раствор до 87,6%.

Ключевые слова: выщелачивание, золото, упорные руды, электрохимическая обработка, арсенопирит, пирит, сульфатионы.

Введение

Для эффективного извлечения золота из упорного минерального сырья на практике все чаще применяются альтернативные цианидам растворители (тиосульфаты, тиомочевина, галогениды и др.) [1]. Наиболее проработанными и освоенными

* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук МК-3275.2015.5.

ISSN 0236-1493. Горный информационно-аналитический бюллетень. 2016. № 10. С. 276–282.
© 2016. А.Л. Самусев, В.Г. Миненко.

в промышленных масштабах являются варианты, основанные на предварительном вскрытии золотосодержащих сульфидов путем окислительного обжига, автоклавного окисления и бактериально-химического выщелачивания с последующим выщелачиванием получаемых продуктов. К числу перспективных процессов, обеспечивающих полноту и комплексность извлечения ценных компонентов, можно отнести гидрохлорирование. Высокая концентрация окислителя (молекулярного хлора) в растворе обеспечивает вскрытие сульфидов и выщелачивание золота в виде хлоридных комплексов [2–9]. В ранее выполненной работе предложен химико-электрохимический метод выщелачивания золота из упорного минерального сырья [3]. В результате проведения поисковых исследованиях установлено, что извлечение золота примерно идентично цианированию и составило 46,5%. Сущность предлагаемого метода заключается в обработке геоматериалов водным раствором, содержащим хлорид- и гипохлорит-ионы, обеспечивающей вскрытие сульфидов и переход золота в продуктивный раствор; регенерации гипохлорит-ионов электрохимическим способом.

Одной из причин низкого уровня извлечения золота при выщелачивании может являться высокая концентрация сульфат-ионов (до 1–1,5 г/дм^3) [3], образующиеся в результате окисления сульфидов и переходящих в растворитель. Так, авторы [10], используя диаграмму Eh–pH соотношения устойчивости окислов и сульфидов железа в воде, установили, что снижение суммарной активности растворенной серы приводит к заметному сокращению размеров поля устойчивости сульфидов.

В связи с вышеизложенным целью данной работы является исследование влияния концентрации сульфат-ионов на эффективность химико-электрохимического выщелачивания золота.

Материал и методы исследований

Исследования проводились на упорном сульфидном концентрате месторождения Васильковское (респ. Казахстан) со средним содержанием золота 52,5 г/т (табл. 1, 2). Содержание

Таблица 1

Химический состав концентрата

Содержание,%								
SiO_2	Al_2O_3	FeS_2	FeAsS	K_2O	Na_2O	MgO	CaO	др.
26,3	5,9	1,9	61,5	2,25	0,73	0,4	0,35	0,7

Таблица 2

Гранулометрический состав пробы с распределением золота по классам крупности

Класс крупности, мм	Выход,%	Содержание золота, г/т
+0,074	5,05	43,4
-0,074+0,044	4,57	48,1
-0,044	90,38	53,2
Итого	100	52,5

арсенопирита доходит до 60–65%, а частицы золота находится в тесной ассоциации, входя в структуру сульфидов в виде тонковкрапленных или эмульсионных включений.

Химический и фазовый составы определялись методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, методом рентгеноспектрального анализа (рентгенофлуоресцентный спектрометр ARL ADVANT'X) и рентгеновской дифрактометрией (Shimadzu XRD 7000) в «Центре изучения природного вещества при комплексном освоении недр» ИПКОН РАН. Измерение концентрации ионов гипохлорита выполнено йодометрическим методом (ГОСТ 18190-72), сульфат-ионов – весовым и турбидиметрическим методами (ГОСТ 4389-72).

Выщелачивание упорного концентрата проводили на лабораторной установке [3], включающей бездиафрагменный электролизер, встроенное перемешивающее устройство, источник постоянного тока и приборы контроля физико-химических параметров жидкой фазы. Выщелачивание проводили при ранее разработанных рациональных параметрах: продолжительность до 10 часов, поверхностная плотность тока 150 А/м^2, напряжение 2,5–3,0 В, масса пробы – 100 г, объем растворителя – 1 дм^3, концентрация соли NaCl 250 г/дм^3.

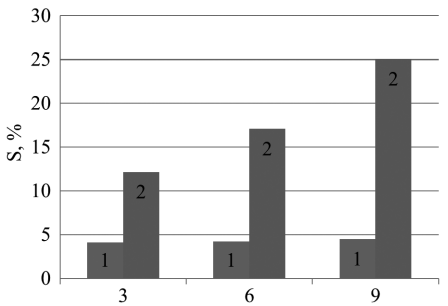

Рис. 1. Суммарное количество перешедшей в продуктивный раствор серы при выщелачивании: 1 – без очистки, 2 – с очисткой

Результаты и обсуждение

Для снижения концентрации сульфат-ионов предложена периодическая (1 раз в 1,5 ч) очистка растворителя с использованием хлорида бария. Очистка обеспе-

Таблица 3

Зависимость извлечения золота от времени выщелачивания

Время, ч	Извлечение Au,%	
	без очистки	с очисткой
3	34,2	39,7
6	41,3	52,5
9	45,5	58,7

чивает снижение концентрации сульфат-ионов до 1–10 мг/дм^3 и возврат растворителя в процесс выщелачивания. Выпавший в осадок сульфат бария ($BaSO_4$) может быть регенерирован (до $BaCl_2$) хлоркальциевым способом [11]. Введение периодической очистки привело к повышению суммарного количества перешедшей в продуктивный раствор серы более чем в 5 раз с 4,5 до 25% (рис. 1), что свидетельствует о большей степени растворения исходных сульфидов.

В результате химического анализа кека выщелачивания установлено, что периодическая очистка (1 раз в 1,5 ч) растворителя от сульфат-ионов позволяет повысить извлечение золота на 5,5–13% (табл. 3).

На рис. 2 представлены результаты изучения зависимости извлечения золота от количества очисток растворителя при продолжительности выщелачивания 10 ч. Установлено, что оптимальным количеством операций очисток является 10 раз, что идентично 1-ой операции в час, при этом извлечение золота возрастает до 73,4%. Увеличение частоты очистки растворителя до 2-х раз в час не обеспечивает значительного (менее 0,5%) прироста извлечения золота.

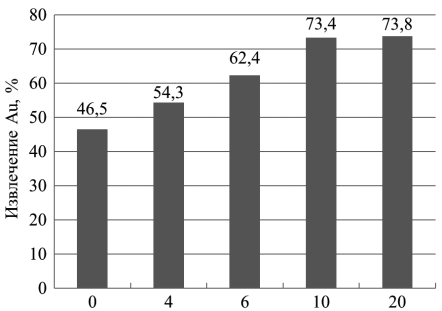

Рис. 2. Зависимость извлечения золота от количества очисток растворителя от сульфат-ионов (продолжительность выщелачивания 10 ч)

На рис. 3 представлены результаты исследования кинетики извлечения золота в процессе химико-электрохимического выщелачивания по стандартной схеме и с периодической очисткой раствора от сульфат-ионов. Установлено, что при увеличении продолжительности выщелачивания по стандарт-

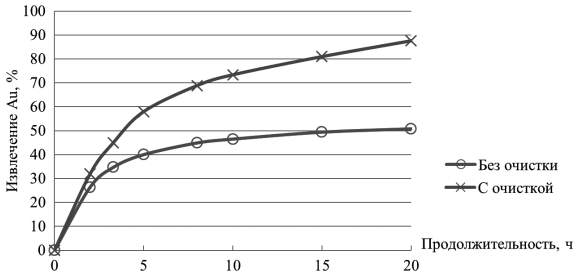

Рис. 3. Зависимость извлечения золота от времени выщелачивания

ной схеме до 20 ч извлечение золота повышается всего на 4,3% с 46,5 до 50,8%. Увеличение продолжительности выщелачивания с периодической очисткой растворов от сульфат-ионов обеспечило повышение извлечения золота в продуктивный раствор на 14,2% с 73,4 до 87,6%.

Выводы

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что высокая концентрация в растворе сульфат-ионов (SO_{42-}), образующиеся в результате окисления сульфидов является значительным фактором ограничивающим скорость растворения золота. Для интенсификации процесса выщелачивания предложен способ очистки растворителя от сульфат-ионов с применением хлорида бария. Периодическая очистка приводит к увеличению степени растворения исходных сульфидов, о чем свидетельствует повышение суммарного количества перешедшей в продуктивный раствор серы более чем в 5 раз с 4,5 до 25%.

Периодическое удаление из растворителя сульфатов и увеличение продолжительности выщелачивания до 20 ч приводит к повышению извлечения золота в продуктивный раствор до 87,6%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Aylmore M. G.* Alternative lixiviants to cyanide for leaching gold ores / Developments in Mineral Processing, 2005, vol. 15, pp. 501–539.

2. *Самусев А. Л., Томская Э. С.* Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2015. – № 8. – С. 100–105.

3. *Samusev A. L.*, *Minenko V. G.* Productivity of chemical-electrochemical gold leaching from rebellious ore // Journal of Mining Science, 2014, T. 50, no 1, pp. 171–175.

4. *Зырянов М. Н.*, *Леонов С. Б.* Хлоридная металлургия золота. – М.: СП Интермет инжиниринг, 1997. – 288 с.

5. *Ferron C. J.*, *Fleming C. A.*, *Dreisinger D., O'Kane T.* Chloride as an alternative to cyanide for the extraction of gold – going full curcle // SGS Minerals Services. 2003, no 1.
6. *Орозова Г. Т.* Исследование процесса гидрохлорирования рудных отходов месторождения «Макмал» // Наука, новые технологии и инновации. – 2015. – № 2. – С. 19–20.
7. *Hasab M. G.*, *Rashchi F., Raygan S.* Chloride-hypochloride oxidation and leaching of refractory sulfide gold concentrate // Physicochemical Problems of Mineral Processing. 2013, T. 49. no 1. pp. 61–70.
8. *Ghobeiti Hasab M., Rashchi F., Raygan Sh.* Chloride-hypochlorite leaching and hydrochloric acid washing in multi-stages for extraction of gold from a refractory concentrate // Hydrometallurgy, 2014, Vol. 142, pp. 56–59.
9. *Syed S.* Recovery of gold from secondary sources – A review // Hydrometallurgy, 2012, Vol. 115–116, pp. 30–51.
10. *Robert M. Garrels, Charles L. Christ Solutions* Minerals and Equilibria. Harper & Row, New York, 1965, 368 p.
11. *Позин М. Е.* Технология минеральных солей. – М.: Химия, 1970. – 792 с. ГИАБ

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Самусев Андрей Леонидович[1] – кандидат технических наук,
старший научный сотрудник,
e-mail: Andrey63vzm@mail.ru,
Миненко Владимир Геннадиевич[1] – кандидат технических наук,
ведущий научный сотрудник,
e-mail: vladi200@mail.ru,
[1] Институт проблем комплексного освоения недр РАН.

Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten'. 2016. No. 10, pp. 276–282.

UDC
624.153.7

A.L. Samusev, V.G. Minenko

EFFECTS OF SULFATE-IONS ON THE QUALITY OF ELECTROCHEMICAL LEACHING OF GOLD FROM REBELLIOUS MINERALS

Currently in the Russian Federation, rebellious gold ore processing is limited as there is no efficient and environmentally friendly technology although such ores are a wholesale source of gold. The main difficulty is that gold and sulfides are interlinked in the form of finely disseminated or emulsion-like associations, which impedes high recovery (ε< 50–70%) of the noble metal using conventional hydrometallurgical method of cyanidation. In this respect, it is highly urgent to develop efficient approaches to preparing and processing of rebellious gold ore by leaching. Actually, it becomes increasingly popular to use chlorine water to dissociate and leach gold from rebellious ores and concentrates (hydrochlorination). At the present time, it is possible to implement on a commercial level the chemical–electrochemical technique of gold leaching from rebellious sulfide minerals. The proposed method consists in dissolution of gold-bearing sulfides in sodium chlorine water with high concentration of hypochlorite-

ions generated in the course of electrochemical treatment of the solution. This article aims to evaluate and develop basic process parameters for gold leaching from rebellious minerals using the chemical–electrochemical method.

It is found that the constraint factor for gold leaching velocity is high concentration of sulfate-ions (SO_{42}) that are generated in the solution under oxidation of sulfides. It is proposed to effectively remove sulfate-ions from a dissolver using $BaCl_2$ solution.

The studies into kinetics of gold recovery under chemical-electrochemical leaching reveal that the increase in the time of leaching of a rebellious concentrate from 10 to 20 h with the cyclic removal of sulfate-ions from the solution has enhanced gold recovery in the pregnant solution up to 87.6%.

Key words: leaching, gold, rebellious ore, electrochemical treatment, arsenopyrite, pyrite, sulfate-ions.

AUTHORS

Samusev A.L.[1], Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher,
e-mail: Andrey63vzm@mail.ru,
Minenko V.G.[1], Candidate of Technical Sciences, Leading Researcher,
e-mail: vladi200@mail.ru,
[1] Institute of Problems of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources of Russian Academy of Sciences, 111020, Moscow, Russia.

ACKNOWLEDGEMENTS

The study has been supported by the President of the Russian Federation, Grant MK-3275.2015.5 for the governmental support of young Russian scientists–candidates of sciences.

REFERENCES

1. Aylmore M. G. Alternative lixiviants to cyanide for leaching gold ores. *Developments in Mineral Processing*, 2005, vol. 15, pp. 501–539.

2. Samusev A. L., Tomskaya E. S. *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten'*. 2015, no 8, pp. 100–105.

3. Samusev A. L., Minenko V. G. Productivity of chemical-electrochemical gold leaching from rebellious ore. *Journal of Mining Science*, 2014, Vol. 50, no 1, pp. 171–175.

4. Зырянов М. Н., Леонов С. Б. Хлоридная металлургия золота. М.: СП Интермет инжиниринг, 1997, 288 p.

5. Ferron C. J., Fleming C. A., Dreisinger D., O'Kane T. Chloride as an alternative to cyanide for the extraction of gold going full curcle. *SGS Minerals Services*. 2003, no 1.

6. Orozova G. T. *Nauka, novye tekhnologii i innovatsii*. 2015, no 2, pp. 19–20.

7. Hasab M. G., Rashchi F., Raygan S. Chloride-hypochloride oxidation and leaching of refractory sulfide gold concentrate. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. 2013, Vol. 49. no 1. pp. 61–70.

8. Ghobeiti Hasab M., Rashchi F., Raygan Sh. Chloride-hypochlorite leaching and hydrochloric acid washing in multi-stages for extraction of gold from a refractory concentrate. *Hydrometallurgy*, 2014, Vol. 142, pp. 56–59.

9. Syed S. Recovery of gold from secondary sources A review. *Hydrometallurgy*, 2012, Vol. 115–116, pp. 30–51.

10. Robert M. Garrels, Charles L. *Christ Solutions Minerals and Equilibria*. Harper & Row, New York, 1965, 368 p.

11. Pozin M. E. *Tekhnologiya mineral'nykh soley* (Technology of mineral salts), Moscow, Khimiya, 1970, 792 p.