

ISSN: 2219-8229

E-ISSN: 2224-0136

Founder: Academic Publishing House *Researcher*

DOI: 10.13187/issn.2219-8229

Has been issued since 2010.



European Researcher. International Multidisciplinary Journal

UDC 622.765

Gold and Silver Extraction from Leach Solutions*

¹ Bagdaulet K. Kenzhaliyev

² Renata R. Iskhakova

³ Zamzagul D. Dosymbaeva

⁴ Esen N. Sulejmenov

¹ Kazakh-British Technical University, Republic of Kazakhstan
050000, Almaty, St. Tole, 59
Doctor of Technical Sciences, Professor

E-mail: bagdaulet_k@mail.ru

² Kazakh-British Technical University, Republic of Kazakhstan
050000, Almaty, St. Tole, 59
Research assistant

E-mail: renata.iskhakova@mail.ru

³ Kazakh-British Technical University, Republic of Kazakhstan
050000, Almaty, St. Tole, 59
Research assistant

E-mail: zdos@mail.ru

⁴ Kazakh-British Technical University, Republic of Kazakhstan
050000, Almaty, St. Tole, 59
Doctor of Technical Sciences

E-mail: metallaim@mail.ru

Abstract. There has been carried out an investigation on the extraction of gold and silver from thiosulfate solutions: standard test and technological solutions of chemical and electrochemical leaching. The influence of related metals on the process of extracting gold from solution was studied. There has been conducted a comparative study of the IR spectra of solutions after the sorption of gold, silver and related metals.

Keywords: sorption, non-ferrous and noble metals; model test solutions; leaching solutions.

Введение. Одним из альтернативных цианиду растворителей благородных и цветных металлов является тиосульфат натрия, перспективность которого обусловлена доступностью реагента, низкой токсичностью и устойчивостью в широком диапазоне pH.

Ряд работ [1-3] посвящен сорбционному извлечению, главным образом золота, из тиосульфатных и аммиачно-тиосульфатных растворов. Однако, сложный минеральный состав техногенного сырья, рост доли упорных руд в минерально-сырьевой базе промышленности обуславливают необходимость дальнейшего исследования сорбционного извлечения благородных и цветных металлов из многокомпонентных технологических

* Работа выполнялась по гранту Министерства образования и науки Республики Казахстан «Разработка наукоемкой технологии извлечения цветных металлов из особо упорного сырья и выдача технологического регламента», договор № 608 от 15.04.2013 г.

растворов выщелачивания. Совместное присутствие благородных и цветных металлов в рудах и концентратах также затрудняет процесс извлечения золота и серебра в результате конкурирующего поведения на всех стадиях гидрометаллургической обработки. Другой проблемой является более низкая степень извлечения золота из тиосульфатных растворов по сравнению с цианидными, что объясняется некоторыми исследователями [3] присутствием ионов S^{2-} , SO_4^{2-} , $S_4O_6^{2-}$ и SO_3^{2-} .

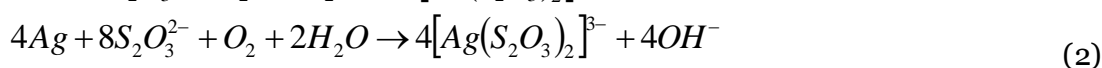
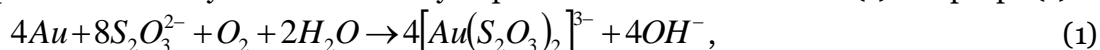
В данной работе приведены данные по извлечению золота и серебра в присутствии конкурирующих металлов из тиосульфатных растворов: модельных, технологических растворов химического выщелачивания (в присутствии и в отсутствии гидроксида натрия) и электрохимического выщелачивания с применением графитового электрода. Проведено сравнительное исследование ИК-спектров растворов после сорбции золота, серебра

Материалы и методы. При сравнительном изучении сорбции благородных металлов, преимущественно – золота, из модельных и сложных технологических растворов выщелачивания в качестве сорбента использовали анионит АМ-2Б (макропористый среднеосновный сорбент на основе стирола и дивинилбензола с третичными функциональными аминогруппами). Такой сорбент широко применяется в практике сорбционного извлечения благородных металлов из цианидных растворов и пульп. Эксперименты проводили на анионите в OH^- -форме в статическом режиме при перемешивании со скоростью 500 об./мин., при объемном соотношении анионита в набухшем состоянии и растворов, равном 1:500, при температуре 25 °С и времени сорбции 7 часов. Модельные растворы готовили путем выщелачивания порошка золота чистой не менее 99,999 % и серебра 999,9 пробы в 0,2 М водных растворах тиосульфата натрия. Оптимальная концентрация $Na_2S_2O_3$ была определена экспериментальным путем. Исследовалось влияние присутствия цветных металлов: меди, железа, кобальта, цинка и никеля – на процесс сорбции золота из модельных растворов. Сорбционные свойства анионита оценивались отдельно по отношению к золоту и к каждому сопутствующему металлу в зависимости от концентрации их в индивидуальных растворах. Растворы готовили путем добавления в модельные растворы выщелачивания расчетного количества каждого металла из стандартных растворов с содержанием металлов (мг/л): Cu – 0,5; 5,0; 15,0; 30,0; Fe, Co, Zn, Ni – 0,5; 1,0; 5,0; 10.

Технологические растворы были получены путем выщелачивания концентратов трех месторождений, имеющих сложный многофазовый состав. Физико-химическими методами анализа в концентратах установлено наличие пирита, халькопирита, арсенопирита, кварца, слюды, тремолита, хлорита, барита, кальцита и других фаз. Сложные продуктивные растворы были получены при различных технологических режимах: химическом выщелачивании с применением водных растворов тиосульфата натрия, щелочных растворов тиосульфата натрия с различным содержанием гидроксида натрия, электрохимическом выщелачивании с применением графитового электрода.

Концентрацию золота, серебра и цветных металлов в индивидуальных и многокомпонентных растворах определяли с помощью атомно-абсорбционного спектрометра «ContrAA 300».

Эффективность сорбционного извлечения тиосульфатных комплексов золота и серебра оценивали по величинам степени извлечения (E, %). Известно [4], что процесс растворения золота и серебра может быть описан следующими уравнениями, в результате которых возникают устойчивые тиосульфатные комплексы золота (I) и серебра (I):



Такие же комплексы образуются и в модельных растворах.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов. На начальном этапе работы было изучено сорбционное поведение тиосульфатных комплексов золота и серебра на анионите АМ-2Б в зависимости от концентрации тиосульфата натрия (0,1 М; 0,2 М; 0,5 М). Установлено, что оптимальной концентрацией тиосульфата натрия является 0,2 М, при меньших значениях концентрации растворителя достигаются незначительные степени сорбции золота и серебра, а увеличение свыше 0,2 М незначительно влияет на степень

сорбции. Исследованиями по влиянию соотношения объема анионита к объему контактирующего раствора ($V_{\text{смоли}}:V_{\text{раствора}} = 1:200 \div 1:800$) на процесс сорбции благородных металлов из водных тиосульфатных растворов установлено, что максимальная степень извлечения золота – 73,15%, так же как и серебра – 39,03% достигаются при соотношении $V_{\text{смоли}}:V_{\text{раствора}} = 1:500$.

С ростом температуры степень сорбции металлов снижается. При этом наибольшее отрицательное влияние увеличение температурного режима оказывает на процесс сорбции серебра, где степень сорбции уменьшается более чем в 5 раз: с 39,03 % при $t = 25$ °C до 7,47 % при $t = 55$ °C. Степень сорбции золота также снижается: с 73,15 % при 25 °C до 46,43 % при $t = 55$ °C.

Сопоставление ИК спектров модельных однокомпонентных растворов после сорбции золота (рис. 1 а) и серебра (рис. 1 б) при различных реагентных режимах со спектром 0,1 М тиосульфата натрия показало снижение интенсивности полосы поглощения колебания $\nu_1(A_1)$ иона $[S_2O_3]^{2-}$ в растворе с исходным соотношением Т:Ж = 1:500 (0,053) по сравнению с раствором с исходным Т:Ж = 1:200 (0,0738) и с исходным Т:Ж = 1:500, но при температуре 55 °C (0,070).

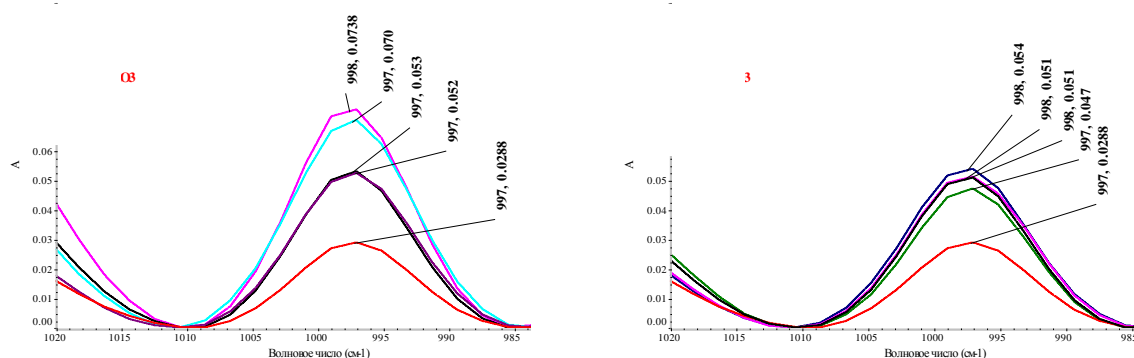


Рис. 1. Сопоставление инфракрасных спектров растворов после сорбции золота (а) и серебра (б) при различных технологических режимах

При сравнении ИК спектров растворов после сорбции золота с исходными соотношениями Т:Ж = 1:500 и Т:Ж = 1:800 можно отметить практически равные интенсивности полос поглощения колебания $\nu_1(A_1)$ иона $[S_2O_3]^{2-}$: 0,053 и 0,052 соответственно. При сопоставлении спектров растворов после сорбции серебра из модельных однокомпонентных растворов со спектром 0,1 М раствора $Na_2S_2O_3$ наблюдаются близкие значения интенсивности полосы поглощения колебания $\nu_1(A_1)$ иона $[S_2O_3]^{2-}$ в исследуемых растворах: 0,054 при Т:Ж = 1:200; 0,051 при $t = 55$ °C (Т:Ж = 1:500); 0,051 при Т:Ж = 1:800; 0,047 при Т:Ж = 1:500.

Присутствие цветных металлов оказывает негативное влияние на процесс сорбции золота из модельных растворов. Негативное воздействие примесных металлов снижается в ряду:



В таблице 1 представлены результаты сорбционного извлечения тиосульфатных комплексов золота при концентрации сопутствующих металлов 5 мг/дм³.

Таблица 1

Влияние присутствия сопутствующих металлов на степень сорбции золота из модельных растворов

Сопутствующий металл (5 мг/дм ³)	Fe	Zn	Co	Ni	Cu
Время сорбции, ч	Степень сорбции золота, %				
1	1,96	2,26	2,81	8,55	15,84
2	2,94	3,96	4,88	16,20	23,03

4	4,04	5,72	7,32	23,73	29,24
7	4,51	6,47	8,76	30,61	33,19

При сопоставлении спектров модельных растворов после сорбции золота в присутствии цветных металлов со спектром 0,1 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ наблюдается плавное снижение интенсивности полосы поглощения колебания $\nu_1(\text{A}_1)$ иона $[\text{S}_2\text{O}_3]^{2-}$: 0,049; 0,049; 0,043; 0,039; 0,034 – для растворов золото – никель, золото – железо, золото – цинк, золото – кобальт, золото – медь соответственно (рис. 2).

В спектрах ионитов после сорбции зафиксирован сдвиг в коротковолновую область максимума полосы поглощения валентных колебаний $\nu(\text{OH})$ на 9 - 25 см^{-1} по сравнению со спектром исходного сорбента. Отмечается присутствие в спектрах сорбента после сорбции полос поглощения ионов SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, HSO_3^- , HSO_4^- . Перераспределение интенсивностей полос поглощения обнаруженных групп в спектрах характеризует изменения количественного соотношения анионов в фазе смолы. В случаях сорбции золота с кобальтом и цинком доминирует группа HSO_4^- , а в образцах после сорбции золота с медью, железом и никелем доминирует группа SO_4^{2-} .

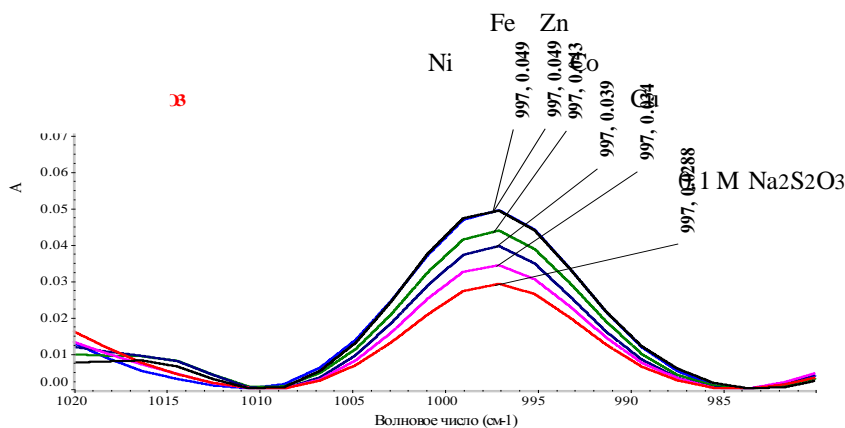


Рис. 2. Сопоставление инфракрасных спектров растворов после сорбции золота и сопутствующих металлов с 0,1 М раствором тиосульфата натрия

В таблице 2 приведен состав технологических растворов химического выщелачивания, использованных для сравнительного изучения процесса сорбции благородных металлов.

Таблица 2

Составы технологических растворов химического выщелачивания

Показатель	C_{Au} , мг/дм ³	C_{Ag} , мг/дм ³	C_{Cu} , мг/дм ³	C_{Fe} , мг/дм ³	C_{Co} , мг/дм ³	C_{Zn} , мг/дм ³
Раствор №1 (концентрат 1, тиосульфат натрия)	0,4411	0,0389	0,5213	-	0,0111	0,2102
Раствор №2 (концентрат 2, тиосульфат натрия)	0,4900	12,280	0,2508	0,1003	0,0143	0,6179
Раствор №3 (концентрат 3, тиосульфат натрия)	0,4700	1,0470	91,85	0,1333	0,0164	5,731

Показатель	C_{Au} , мг/дм ³	C_{Ag} , мг/дм ³	C_{Cu} , мг/дм ³	C_{Fe} , мг/дм ³	C_{Co} , мг/дм ³	C_{Zn} , мг/дм ³
Раствор №4 (концентрат 1, тиосульфат натрия, NaOH 0,1 г/дм ³)	0,1971	-	-	-	0,0072	0,0288
Раствор №5 (концентрат 1, тиосульфат натрия, NaOH 0,2 г/дм ³)	0,1998	-	-	-	0,0070	0,0255
Раствор №6 (концентрат 1, тиосульфат натрия, NaOH 0,5 г/дм ³)	0,1190	-	-	-	0,0064	0,0279
Раствор №7 (концентрат 1, тиосульфат натрия, NaOH 1,0 г/дм ³)	0,2789	-	-	-	0,0072	0,0255

Установлено, что совместно с золотом сорбируются и сопутствующие металлы: медь, железо, кобальт, цинк, - присутствие которых отрицательно влияет на процесс сорбции золота, снижая извлечение до 12 % (раствор №2), 14 % (раствор №3) и 28 % (раствор №1) (рис. 3).

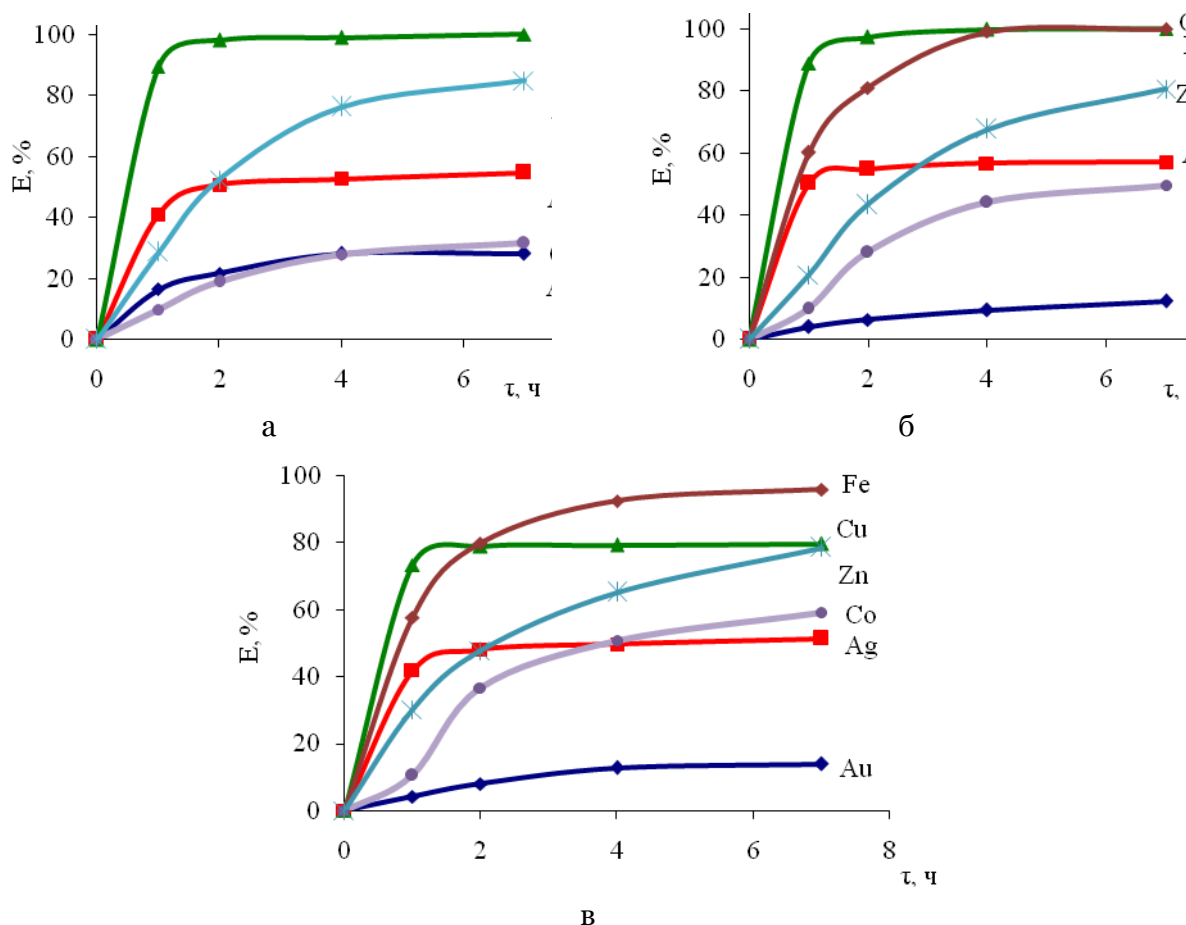


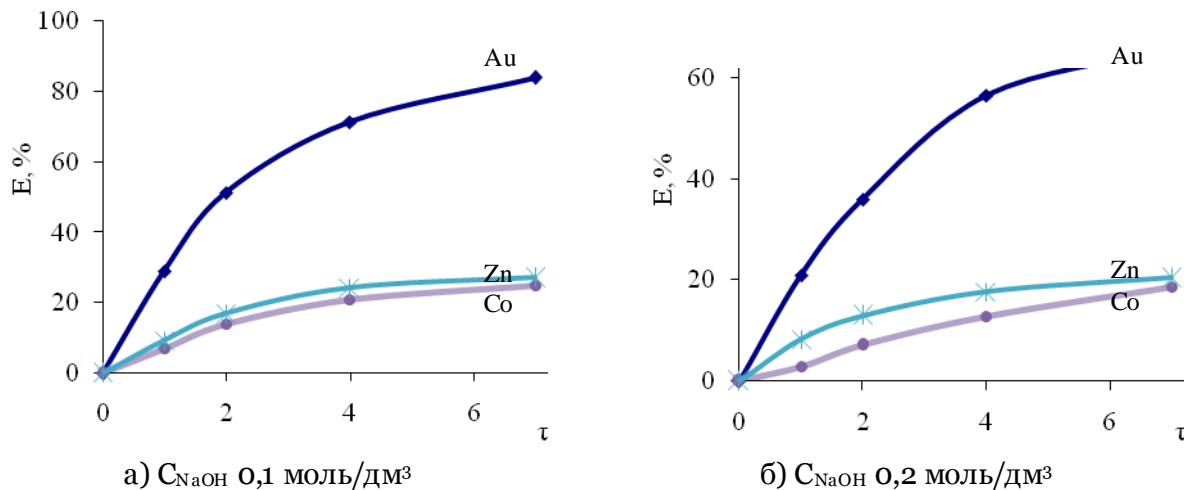
Рис. 3. Степень сорбционного извлечения металлов из водных тиосульфатных растворов выщелачивания концентратов 1 (а), 2 (б) и 3 (в); Т:Ж = 1:500, t = 25 °С

В течение первого часа эксперимента практически полностью сорбируется медь, причем степень сорбции составляет более 99,9 % в растворах №1 и №2 и около 80 % в растворе №3. Железо, присутствующее в растворах №2 и №3, сорбируется на 95–99 % в течение первых 4 часов эксперимента. Степень сорбции цинка также высока и составляет около 80 % для всех тиосульфатных технологических растворов. Примерно на 50 % - 55 % сорбируется серебро, кобальт 25 % - 55 %. Наименьшая степень сорбции во всех растворах у золота 10 % - 20 %.

Подобный характер кинетики сорбции объясняется тем, что сложный состав жидкой фазы ухудшает процесс и снижает емкость анионита по золоту в несколько раз. Часть активных групп ионита занимают анионы примесных металлов. Депрессирующее действие примесей возрастает с увеличением их концентрации, а также зависит от положения примеси в ряду срoдства к аниониту.

В растворах после щелочного тиосульфатного выщелачивания из сопутствующих металлов присутствуют только цинк и кобальт (рис. 4). Отсутствие меди и железа положительно сказывается на процессе сорбции золота. Так, в растворе № 4, где щелочь присутствует в количестве 0,1 моль/дм³, степень сорбции золота составляет 84 %. С повышением щелочности степень сорбции золота снижается: 66 % - при концентрации щелочи 0,2 моль/дм³, 63 % - при концентрации 0,5 моль/дм³ и 58 % - при концентрации 0,1 моль/дм³ (рис. 4). Такое поведение золота объясняется амфотерностью Au(OH)₃, который в сильнощелочных средах способен образовать несорбируемые соединения типа [Au(OH)₄]⁻.

Цинк и кобальт сорбируются практически с одинаковыми показателями во всех растворах и не более, чем на 30 %. Прослеживается аналогичная зависимость степени сорбции Co и Zn в зависимости от щелочности раствора, с увеличением которой извлечение металлов снижается: 25 % и 27 % соответственно при концентрации щелочи 0,1 моль/дм³, 20 % и 19 % - при концентрации 0,2 моль/дм³, 16 % и 18 % - при концентрации 0,5 моль/дм³, 13 % и 14 % - при концентрации 1,0 моль/дм³. Подобный характер сорбции обусловлен образованием несорбируемых соединений металлов в сильнощелочной среде.



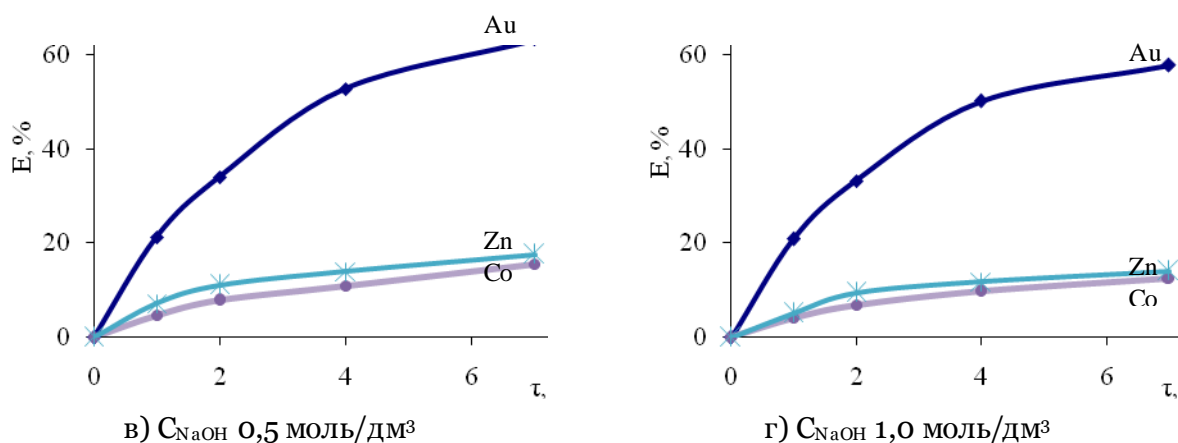


Рис. 4. Степень сорбционного извлечения металлов из технологических растворов № 4 (а), № 5 (б), № 6 (в), № 7 (г); Т:Ж = 1:500, t = 25 °С

В таблице 3 приведен состав растворов электрохимического выщелачивания концентрата 1.

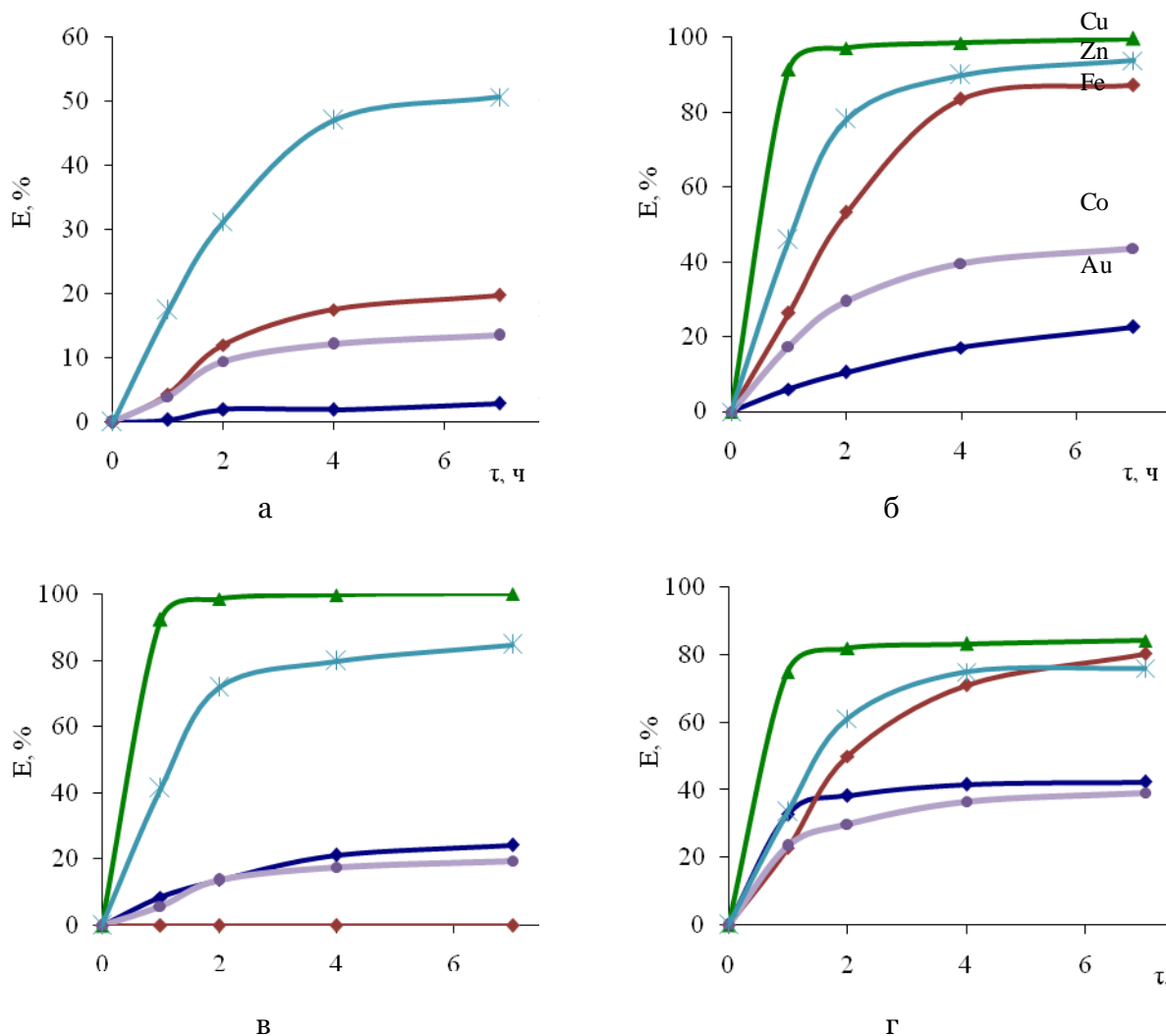
На рис. 5 представлены кинетические кривые сорбции из продуктивных растворов электрохимического выщелачивания. Помимо золота из раствора переходит большое количество сопутствующих металлов, обладающих высокой сорбируемостью, что является причиной резкого снижения рабочей емкости анионита АМ-2Б по целевому металлу. Во всех экспериментах, как и в случае технологических растворов химического выщелачивания, присутствие примесных металлов снижает степень сорбции золота до: 3 % (раствор № 8), 23 % (раствор № 9), 24 % (раствор № 10) и 42 % (раствор № 11).

Таблица 3

Состав растворов электрохимического выщелачивания концентрата 1

Раствор	C (Au), мг/дм ³	C (Ag), мг/дм ³	C (Cu), мг/дм ³	C (Fe), мг/дм ³	C (Co), мг/дм ³	C (Zn), мг/дм ³
Раствор № 8 (i = 400 А/м ²)	0,3600	-	0	0,0091	0,0074	0,0418
Раствор № 9 (i = 100 А/м ²)	0,2180	-	0,0355	0,0614	0,0126	0,0666
Раствор № 10 (i = 300 А/м ²)	0,2150	-	0,3267	0,0054	0,0103	0,1914
Раствор № 11 (i = 200 А/м ²)	0,2452	-	0,4438	0,0268	0,0120	0,0903

В течение первого часа экспериментов практически полностью сорбируется медь, причем степень сорбции составляет более 99,9 % в растворах № 9 и № 10, 80 % - в растворе № 11. Также высокие степени сорбции достигаются и для других сопутствующих элементов: на 55 % - 85 % сорбируется цинк, на 20 % - 80 % - железо, на 10 % - 40 % - кобальт.



T:Ж = 1:500, t = 25 °C

Рис. 5. Степень сорбционного извлечения металлов из раствора № 8 (а), № 9 (б), № 10 (в), № 11 (г) электрохимического выщелачивания

Удельные скорости процесса сорбции металлов из технологических растворов химического и электрохимического выщелачивания резко возрастают в течение первых 60 минут эксперимента, далее идет постепенное снижение скорости реакции. Подобный характер зависимости объясняется постепенным повышением степени насыщения анионита золотом, серебром и цветными металлами, происходящем в процессе сорбции, и одновременным снижением содержания металлов в растворах.

Заключение. На процесс сорбции благородных металлов из модельных и сложных продуктивных растворов, полученных по технологиям с различными реагентными режимами, оказывает сильное влияние присутствие примесных компонентов, обладающих высокой сорбируемостью, что является причиной резкого снижения рабочей емкости анионита АМ-2Б по целевым металлам. При этом эффективность сорбционного извлечения золота из щелочных растворов химического выщелачивания выше по сравнению с извлечением золота из растворов, полученных по другим технологическим режимам. Полученные данные указывают на сложность процессов, происходящих при сорбции металлов из растворов многокомпонентного молекулярного состава, что обуславливает разработку технологии селективного извлечения металлов из таких растворов.

Примечания:

1. H. Arima, T. Fujita and W.-T. Yen. Gold Recovery from Nickel Catalyzed Thiosulfate Solution by Strongly Basic Anion Exchange Resin. Material Transactions. The Mining and Materials Processing Institute of Japan. 2003. № 10. P. 2099-2107.
2. Кононова О.Н., Шатных К.А., Приходько К.В., Каширин Д.М., Холмогоров А.Г. Сорбция золота (I) и серебра (I) из тиосульфатных растворов на анионитах // Цветные металлы. 2009. №1. С. 40-43.
3. Климанцев В.С., Воронина О.Б., Кононова О.Н., Холмогоров А.Г. Исследование сорбционного извлечения золота из руд Олимпиадского месторождения. Вестник КрасГУ, 1999 г., №4, С. 15-21.
4. Паддефет З. Химия золота. М.: Мир, 1982. 318 с.

УДК 622.765

Извлечение золота и серебра из растворов выщелачивания¹Багдаулет Кенжалиевич Кенжалиев²Рената Рамилевна Исхакова³Замзагуль Дуйсеновна Досымбаева⁴Эсен Нурғалиевич Сулейменов

¹Казахстанско-Британский технический университет, Республика Казахстан
050000, г. Алматы, ул. Толе би, 59

Доктор технических наук, профессор

E-mail: bagdaulet_k@mail.ru

²Казахстанско-Британский технический университет, Республика Казахстан
050000, г. Алматы, ул. Толе би, 59

Научный сотрудник

E-mail: renata.iskhakova@mail.ru

³Казахстанско-Британский технический университет, Республика Казахстан
050000, г. Алматы, ул. Толе би 59.

Научный сотрудник

E-mail: zdos@mail.ru

⁴Казахстанско-Британский технический университет, Республика Казахстан
050000, г. Алматы, ул. Толе би, 59

Доктор технических наук

E-mail: metallaim@mail.ru

Аннотация. Исследовалось извлечение золота и серебра из тиосульфатных растворов: модельных и технологических растворов химического и электрохимического выщелачивания. Исследовалось влияние сопутствующих металлов на процесс извлечения золота из раствора. Проводилось сравнительное исследование ИК-спектров растворов после сорбции золота, серебра и сопутствующих металлов.

Ключевые слова: сорбция; цветные и благородные металлы; модельные растворы; растворы выщелачивания.