

На правах рукописи

Белобелецкая Маргарита Витальевна

**ЭКСТРАКЦИЯ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА ИЗ ТИОКАРБАМИДНЫХ,
ТИОЦИАНАТНЫХ И СМЕШАННЫХ ТИОКАРБАМИДНО-
ТИОЦИАНАТНЫХ РАСТВОРОВ**

Специальность 02.00.04 - физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Владивосток - 2004

Работа выполнена в лаборатории переработки минерального сырья
Института химии Дальневосточного отделения
Российской академии наук

Научный руководитель: доктор химических наук
Медков М.А.

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Авраменко В.А.,
кандидат химических наук
Моргун Н.П.

Ведущая организация: Российский химико-технологический
университет им. Д.И.Менделеева (г. Москва).

Защита диссертации состоится «16» декабря 2004 года в _____ часов на
заседании диссертационного совета Д 005.001.01 в Дальневосточном
отделении РАН по адресу: 690022, г. Владивосток-22, проспект 100-летия
Владивостока, 159, Институт химии ДВО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в центральной научной библиотеке
ДВО РАН.

Автореферат разослан « _____ » _____ 2004 года

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

Блищенко Н.С.

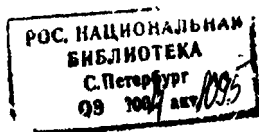
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время для извлечения золота и серебра из минерального сырья используют цианидное выщелачивание. В связи с возросшим вниманием к охране окружающей среды и повсеместным использованием токсичного цианидного метода для извлечения благородных металлов (БМ) особое значение приобретают исследования нецианистых растворителей золота и серебра [1].

В качестве альтернативных растворителей БМ наибольшего внимания заслуживают растворы тиокарбамида и тиоцианата аммония. Преимуществом тиокарбамидного и тиоцианатного выщелачивания также является и то, что при переработке сульфидных концентратов сложного вещественного состава оно осуществляется в мягких условиях и практически не затрагивает сульфидные минералы, содержащие медь, железо, мышьяк.

Известными способами выделения БМ из растворов на стадии гидрометаллургического передела в настоящее время являются цементация, сорбция и электролиз. Недостатки этих способов очевидны: сорбция и электролиз сопровождаются потерями тиокарбамида, цементация приводит к загрязнению растворов выщелачивания, что затрудняет их использование в обороте без дополнительных операций регенерации растворов. Основные потери тиокарбамида при переработке сырья, содержащего БМ, связаны именно со стадией выделения золота и серебра из растворов выщелачивания, что сдерживает использование тиокарбамидного метода в промышленном масштабе. В этой связи проводятся исследования, направленные на снижение удельного расхода тиокарбамида в процессе переработки сырья.

Анализ методов извлечения благородных металлов из тиокарбамидных растворов выщелачивания показывает, что наиболее перспективным методом, по-видимому, мог бы оказаться метод жидкостной экстракции, который имеет ряд преимуществ перед другими методами. Однако, к



сожалению, благородные металлы сравнительно плохо экстрагируются из тиокарбамидных растворов. Во всяком случае, тиокарбамидные растворы чаще используют для реэкстракции и десорбции золота и серебра. Как будет показано ниже, экстрагируемость золота и серебра из тиокарбамидных растворов существенно улучшается при введении в эти растворы тиоцианат-ионов. Последние, в свою очередь, не ухудшают, а в некоторых случаях улучшают показатели извлечения благородных металлов на стадии выщелачивания [2], т.е. эти две стадии процесса переработки сырья должны хорошо сочетаться между собой. Таким образом, исследование условий экстракции золота и серебра из тиокарбамидных, тиоцианатных и смешанных тиокарбамидно-тиоцианатных растворов, а также условий выщелачивания сырья указанными растворами представляются весьма актуальными задачами, решение которых способно оказать существенное влияние на повышение эффективности технологических процессов переработки сырья, содержащего благородные металлы. В качестве экстрагентов для настоящей работы выбраны выпускаемые в промышленных масштабах и сравнительно недорогие трибутилфосфат (ТБФ) и дифенилтиомочевина (ДФТМ).

Цель и задачи исследования

Цель работы: исследование закономерностей экстракции золота и серебра из тиокарбамидных и тиоцианатных растворов трибутилфосфатом, дифенилтиомочевинной и их смесью, а также определение оптимальных условий извлечения благородных металлов из минерального сырья на стадиях выщелачивания, экстракции и реэкстракции.

Основные задачи работы:

- исследование экстракции золота, серебра и меди трибутилфосфатом, дифенилтиомочевинной и их смесью из модельных тиокарбамидных и тиоцианатных растворов;

- исследование поведения благородных металлов и металлов примесей при выщелачивании сырья тиокарбамидными растворами;

- исследование распределения золота и серебра в циклах экстракция - реэкстракция при переработке растворов выщелачивания.

Научная новизна работы. Получены сведения о закономерностях экстракции золота и серебра из тиокарбамидных, тиоцианатных и смешанных тиокарбамидно-тиоцианатных растворов трибутилфосфатом, дифенилтиомочевинной и их смесью. Определены составы экстрагирующихся соединений благородных металлов и оптимальные условия их экстракции.

Установлено, что экстракция золота и серебра из тиокарбамидно-тиоцианатных растворов указанными экстрагентами не сопровождается переходом в органическую фазу тиокарбамида, что позволяет предотвратить потери этого реагента на стадии извлечения благородных металлов из растворов выщелачивания.

На основании установленных различий в механизмах экстракции золота и серебра из тиоцианатных растворов продемонстрирована возможность отдельного извлечения благородных металлов.

Показано, что экстракция серебра и меди из тиоцианатных растворов характеризуется значительным синергическим эффектом.

Практическая значимость работы. В лабораторных и полупромышленных условиях исследованы и определены оптимальные режимы выщелачивания сульфидных серебряных концентратов кислыми тиокарбамидными растворами. Определены оптимальные условия выщелачивания золота из продуктов обогащения техногенных россыпей с использованием тиокарбамидно-тиоцианатных растворов. На тиокарбамидно-тиоцианатных растворах выщелачивания получены данные о распределении благородных металлов и металлов примесей в циклах экстракция - реэкстракция.

Показано, что условия экстракции благородных металлов смесью трибутилфосфата с дифенилтиомочевинной из смешанных тиокарбамидно-тиоцианатных растворов хорошо сочетаются с условиями выщелачивания сырья, что открывает перспективы для создания гидрометаллургической схемы переработки минерального сырья, позволяющей извлекать благородные металлы с минимальными потерями тиокарбамида.

На защиту выносятся:

закономерности экстракции золота и серебра из модельных тиокарбамидных, тиоцианатных и смешанных тиокарбамидно-тиоцианатных растворов трибутилфосфатом, дифенилтиомочевинной и их смесью;

особенности поведения благородных металлов и примесей при выщелачивании сырья тиокарбамидными и тиокарбамидно-тиоцианатными растворами;

особенности распределения золота и серебра в циклах экстракция - реэкстракция при переработке растворов выщелачивания;

способ извлечения серебра из флотационных сульфидных концентратов;

обоснование возможности применения жидкостной экстракции для извлечения золота и серебра из тиокарбамидно-тиоцианатных растворов выщелачивания минерального сырья, содержащего благородные металлы.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены на 2-ом Международном симпозиуме "Химия и химическое образование" (Владивосток 2000), XII Российской конференции по экстракции: Химия и технология экстракции (Москва 2001), Российско-индийском симпозиуме "Металлургия редких и цветных металлов" (Москва 2002), Всероссийском Симпозиуме "Геология, генезис и вопросы освоения комплексных месторождений благородных металлов" (Москва 2002), 2-ой Международной конференции "Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр" (Москва 2003), Международном симпозиуме

"Геотехнология: нетрадиционные способы освоения месторождений полезных ископаемых" (Москва 2003), XIII Российской конференции по экстракции (Москва 2004).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 8 статей: 5 - в научных журналах и 3 - в материалах международных конференций, получен патент.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов ДВО РАН (проекты № 03-1-0-04-09, 03-3-Б-08-016, 03-2-0-00-005).

Объем и структура диссертации. Работа изложена на 153 страницах машинописного текста, включая 24 рисунка и 18 таблиц, и состоит из введения, 5 глав, приложения, выводов и списка литературы, включающего 171 наименование.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе дана краткая характеристика гидрометаллургических методов извлечения золота и серебра из минерального сырья. Рассмотрены формы нахождения золота и серебра в растворах. Приведен анализ литературных данных по методам выделения благородных металлов из растворов выщелачивания: цементации, сорбции, экстракции, электрохимического осаждения, с указанием их основных недостатков. Дан обзор предложенных ранее способов экстракционного выделения благородных металлов и обоснована постановка задачи исследований.

Во второй главе приведены сведения об исходных веществах, а также дана характеристика золото- и серебросодержащих концентратов. Описана методика эксперимента, лабораторных исследований и полупромышленных испытаний. Выщелачивание сырья в лабораторных условиях осуществляли при соотношении Т : Ж = 1 : 3 в течение 5 часов при интенсивной агитации пульпы. В качестве растворов выщелачивания использовали кислые

тиокарбамидные, тиоцианатные и смешанные тиокарбамидно-тиоцианатные растворы. Операции экстракции и реэкстракции осуществляли при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ при перемешивании фаз на механическом встряхивателе при соотношении органической и водной фаз равном 1:1. Для анализа твердых продуктов использовали оптический, рентгено-флюорисцентный, локально-спектральный (диагностика минералов) и нейтронно-активационный метод. Для выявления полного спектра полезных компонентов техногенных месторождений применялись количественный (11 элементов) и полуколичественный (22 элемента) спектральный анализ. Концентрацию металлов в водной фазе определяли атомно-абсорбционным методом и нейтронно-активационными методами. В работе использовали методы сдвига равновесия и изомолярных серий, а также методы ИК спектроскопии и спектроскопии поглощения.

В третьей главе изложены результаты исследований экстракции БМ из модельных тиокарбамидных и тиоцианатных растворов. Установлено, что из тиоцианатных растворов экстракция Cu и Ag растворами ДФТМ и ТБФ в бензоле, а также их смесями имеет сходный характер как по составу экстрагируемых комплексов, так и по виду зависимостей коэффициентов распределения, например, от концентрации тиоцианат-ионов (рис.1). Исследование экстракции Ag и Cu индивидуальными экстрагентами и их смесью показало, что с ростом концентрации тиоцианат-ионов в исходном водном растворе коэффициенты распределения падают. Это может быть обусловлено как конкурирующей экстракцией роданистоводородной кислоты, так и образованием в водной фазе неэкстрагирующихся высокозарядных комплексов серебра и меди. Рост коэффициентов распределения серебра и меди с повышением кислотности исходных водных растворов свидетельствует в пользу второй причины.

И для меди и для серебра наблюдалось значительное увеличение коэффициента распределения при использовании смеси ДФТМ и ТБФ по сравнению с индивидуальными экстрагентами.

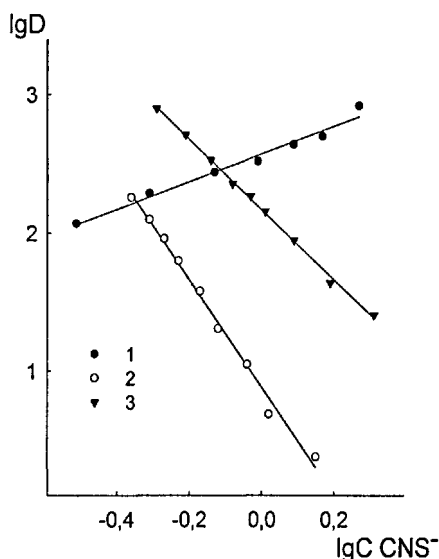


Рис.1. Зависимость коэффициентов распределения Au (1), Ag (2), Cu (3) от концентрации CNS^- -ионов при экстракции раствором (моль/л) 1,82 ТБФ и 0,22 ДФТМ в бензоле ($C_{Au} - 4,06 \cdot 10^{-3}$, $C_{Na} - 0,10$, $C_{Ag} - 4,61 \cdot 10^{-3}$, $C_{Cu} - 1,61 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

Очевидно, что повышение коэффициентов распределения серебра на ~ 3 , а меди на 1,5 порядка при использовании смеси экстрагентов в сравнении с индивидуальными экстрагентами не может быть обусловлено аддитивной экстракцией, а является следствием синергизма. На основании метода сдвига равновесия предложены следующие составы экстрагирующихся соединений (при экстракции смесью экстрагентов): для меди- $НСи(СК5)з-ДФТМпТБФ$, для серебра - $Н_2А\$(СМ8)з-ДФТМ-пТБФ$. Показано, что на экстракцию Ag и Си практически не влияет диэлектрическая проницаемость разбавителя (ДП). Так, при частичной замене бензола (ДП = 2,28) на метилгексилкетон (ДП = 10,30) и октанол (ДП = 10,34) коэффициенты распределения меди и серебра оставались примерно на одном уровне, что, по-видимому, свидетельствует о прочности экстрагируемых ассоциатов. Последнее подтверждается

трудностями, возникающими при реэкстракции. Реэкстракция растворами HCl , HNO_3 и H_2SO_4 различной концентрации (в том числе концентрированными) и аммиаком протекает неудовлетворительно. Наиболее полно реэкстракция серебра осуществляется растворами тиокарбамида и зависит как от концентрации тиокарбамида, так и от концентрации тиоцианат-ионов в исходном водном растворе на стадии экстракции.

В отличие от меди и серебра экстракция золота имеет иной характер. Установлено, что при экстракции золота ДФТМ, ТБФ и их смесь с ростом концентрации CNS^- -ионов в исходном водном растворе коэффициенты распределения золота возрастают (рис.1). Кроме того, золото довольно эффективно экстрагируется индивидуальными экстрагентами, однако, наибольших коэффициентов распределения удалось достичь только при использовании смеси экстрагентов.

На основании проведенных исследований состав экстрагирующегося комплекса золота можно представить в виде: $\text{H}_2\text{AuCl}_2\text{CNS}_x\text{ДФТМ}_y\text{ТБФ}$. Различный характер экстракции золота ДФТМ, ТБФ и их смесь с одной стороны, а меди и серебра с другой стороны, открывает перспективы для селективного извлечения этих металлов из тиоцианатных растворов.

Возможность селективного извлечения золота и серебра была проверена на модельных растворах, содержащих $3,36 \cdot 10^{-3}$ моль/л Au , $4,82 \cdot 10^{-3}$ моль/л Ag , 0,96 моль/л CNS^- , 0,10 моль/л H_2SO_4 . Установлено, что на первой стадии при экстракции бензольным раствором, содержащим 1,82 моль/л ТБФ (отношение фаз 1 : 1), экстрагируется практически все золото ($D=499,31$), а серебро преимущественно остается в водной фазе ($D=0,12$). Коэффициент разделения для пары Au/Ag равен 4339. Из рафината после извлечения золота серебро экстрагировали смесью ТБФ с ДФТМ. При этом извлечение золота в первый экстракт составило 99,8%, серебра во второй экстракт - 87,8%. Трехкратная реэкстракция раствором тиокарбамида (Thio) 0,92 моль/л при

отношении фаз 1 : 1 позволяет извлечь из органической фазы 96% серебра. Реэкстракция золота в этих условиях протекает неудовлетворительно. С целью извлечения золота из органической фазы, очевидно, целесообразно использовать методы осаждения.

С целью оценки возможности извлечения серебра из растворов выщелачивания и для определения оптимальных условий реэкстракции из экстрактов, содержащих тиоцианатные комплексы серебра, были проведены исследования распределения серебра между тиокарбамидными растворами и растворами экстрагентов. Показано, что серебро из тиокарбамидных растворов эффективно экстрагируется 100% ТБФ. Исследованы зависимости коэффициентов распределения серебра от концентрации СГ-ионов, серной кислоты, тиокарбамида и ТБФ. Полученные экспериментальные данные показывают (рис.2), что серная кислота практически не принимает участия в процессе распределения серебра между водной и органическими фазами.

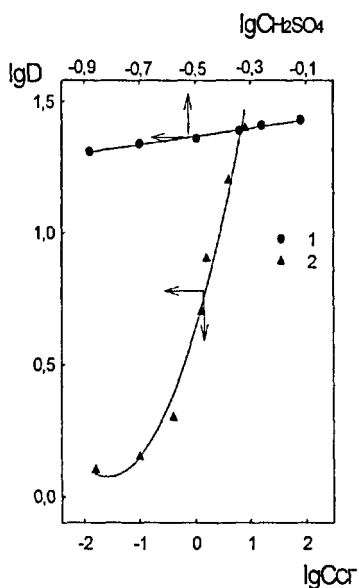
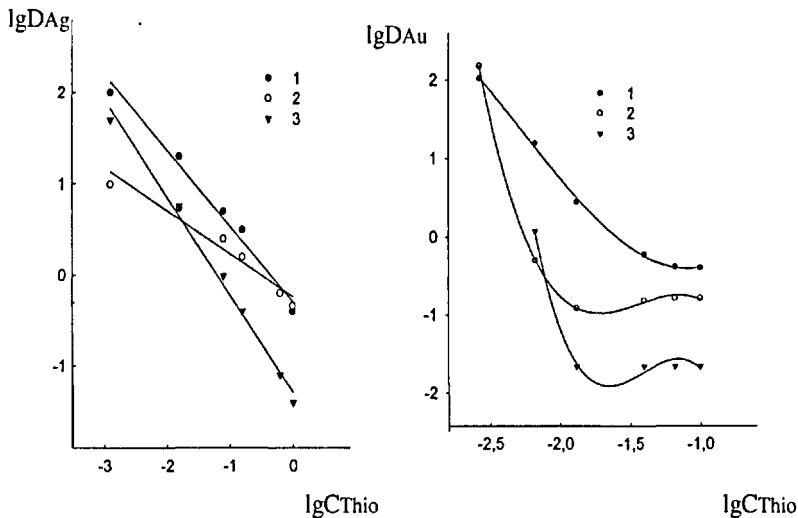


Рис.2 Зависимость коэффициентов распределения серебра при экстракции 100% ТБФ от концентрации: 1- серной к-ты ($C_{Ag} - 4,61 \cdot 10^{-3}$, $C_{Thio} - 0,65$, $C_{Cr-} - 3,5$ моль/л); 2- хлорид-ионов ($C_{Ag} - 4,61 \cdot 10^{-3}$, $C_{Thio} - 0,65$, $CH_3SO_4 - 0,5$ моль/л).

Повышение концентрации хлорид-ионов приводит к росту экстракции серебра, которую тиокарбамид, напротив, подавляет. На основании изученных закономерностей экстракции сделан вывод, что серебро экстрагируется в форме комплекса состава $\text{AgClThio}(\text{ТБФ})_3(\text{H}_2\text{O})_x$.

Известно [4], что использование 100% ТБФ в гидрометаллургии имеет ряд недостатков, однако, при разбавлении ТБФ бензолом коэффициенты распределения серебра резко снижаются. Поскольку исследования тиоцианатных растворов показали, что использование смеси экстрагентов приводит к значительному увеличению экстракции серебра, то в этой связи нами исследована экстракция серебра из тиокарбамидных растворов смесью ДФТМ с ТБФ (рис.3).

Рис.3 - 4 Зависимость коэффициентов распределения Ag и Au от концентрации Thio (моль/л) при экстракции бензольными растворами (моль/л) 1,82 ТБФ и 0,22 ДФТМ (1); 1,82 ТБФ (2); 0,02 ДФТМ (3) (C_{Au} - $4,06 \cdot 10^{-3}$, C_{Ag} - $4,61 \cdot 10^{-3}$, CH_2SO_4 - 0.10 (Ag), C_{HCl} - 0,1 (Au) моль/л)



Установлено, что при малых концентрациях тиокарбамида использование смеси ТБФ с ДФТМ позволяет увеличить коэффициенты распределения серебра примерно на порядок по сравнению с 1,82 моль/л раствором ТБФ в бензоле. В то же время повышение концентрации тиокарбамида в водном растворе приводит к резкому снижению коэффициентов распределения серебра. Этот факт подтверждает возможность использования тиокарбамидных растворов для реэкстракции серебра из органической фазы.

Экстракция золота из тиокарбамидных растворов смесью экстрагентов также подавляется с ростом концентрации тиокарбамида в растворе (рис.4). Очевидно, что в области малых концентраций тиокарбамида экстракция золота обусловлена переходом в органическую фазу HAuCl_4 , что подтверждается спектральными характеристиками экстрактов. При увеличении концентрации тиокарбамида образующиеся тиокарбамидные комплексы золота практически не экстрагируются индивидуальными экстрагентами и слабо экстрагируются смесью ДФТМ с ТБФ. К незначительному росту экстракции золота приводит повышение кислотности исходного водного раствора, увеличение концентрации индивидуальных экстрагентов и золота в исходной водной фазе. Таким образом, экстракция золота и серебра из тиокарбамидных растворов как смесью экстрагентов, так и растворами индивидуальных экстрагентов в бензоле, протекает неэффективно.

Особо следует отметить тот факт, что наибольший рост коэффициентов распределения золота наблюдается при введении в тиокарбамидные растворы тиоцианат-ионов.

Линейный вид приведенных на рис.5 изомолярных серий свидетельствует о том, что смешанные тиокарбамидно-тиоцианатные комплексы золота в органическую фазу не извлекаются. Как было показано выше, золото хорошо извлекается смесью экстрагентов из тиоцианатных

растворов и практически не экстрагируется из тиокарбамидных растворов. Это позволяет сделать вывод о том, что из смешанных тиокарбамидно-тиоцианатных растворов золото извлекается в органическую фазу преимущественно в виде тиоцианатных комплексов, следовательно, не возникает проблема регенерации Thio из органической фазы. Данные ИК спектроскопии подтверждают этот вывод.

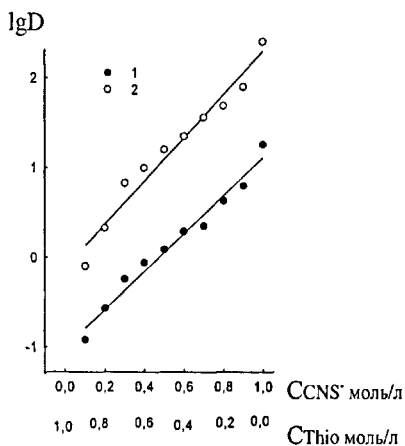


Рис.5 Зависимости коэффициентов распределения Ag (1) и Au (2) от молярного соотношения Thio : CNS⁻ в исходном водном растворе при экстракции смесью экстрагентов ($C_{Au} - 4,06 \cdot 10^{-3}$, $C_{Ag} - 4,61 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

Аналогичная ситуация имеет место и при экстракции серебра из тиокарбамидно-тиоцианатных растворов. Таким образом, введение тиоцианат - ионов позволяет значительно повысить экстракцию золота и серебра из тиокарбамидных растворов с одной стороны, и избежать потерь тиокарбамида на стадии выделения, с другой стороны.

Выбор оптимальных условий экстракции золота и серебра из тиокарбамидно-тиоцианатных растворов зависит также от соотношения фаз. Коэффициенты распределения благородных металлов резко снижаются с ростом отношения В : О (рис.6). Но с учетом вышеприведенных данных, можно сделать вывод о том, что коэффициенты распределения, например,

золота могут быть увеличены путем варьирования концентраций кислоты, CNS⁻ - ионов и золота.

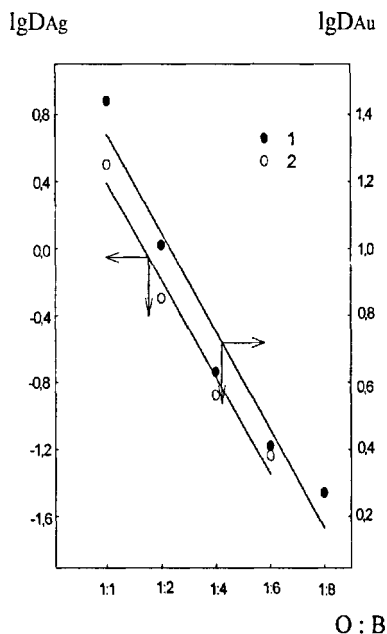


Рис.6 Зависимость экстракции Au (1) и Ag (2) от соотношения объема фаз о : в при экстракции смесью экстрагентов из Thio-CNS⁻ растворов. ($C_{\text{Thio}} = C_{\text{CNS}} = 0,5$, $C_{\text{HCl}} = 0,1$, $C_{\text{Au}} = 4,06 \cdot 10^{-3}$ (1), $C_{\text{Ag}} = 4,61 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

В четвертой главе

изложены результаты исследований условий выщелачивания золота и серебра. В лабораторных условиях было исследовано тиокарбамидное выщелачивание серебра из сульфидного серебряного концентрата Приморской горнорудной компании «Восток» и последующее выделение его цементацией на железе или алюминии. На основании проведенных лабораторных исследований была разработана технологическая схема извлечения серебра, включающая: выщелачивание концентрата кислым тиокарбамидным раствором в присутствии окислителя; осаждение серебра цементацией. Эта схема проверена в полупромышленном масштабе.

Показано, что наиболее эффективно серебро извлекается раствором, содержащим 0,10 - 0,20 моль/л серной кислоты и 0,79 - 1,30 моль/л тиокарбамида, при температуре 50°C с использованием в качестве окислителя персульфата натрия, после чего серебро выделяется из раствора выщелачивания цементацией на алюминии.

Оптимальными условиями осуществления способа являются проведение выщелачивания при соотношении Т : Ж = 1 : 3 и времени выщелачивания около 5 часов. Полученная пульпа обезвоживается. Кек дважды промывается при Т : Ж = 1 : 1 сначала раствором, содержащим исходные концентрации кислоты и тиокарбамида (впоследствии оборотным раствором), а затем водой.

Из раствора выщелачивания, объединенного с промывками, серебро осаждали цементацией на алюминиевых пластинах или алюминиевой пудре, при температуре 90°C в течении 2,5 - 3 часов. В результате получали цементный осадок с содержанием серебра 70 - 90% и раствор, который являлся оборотным. Этот раствор подкрепляли только серной кислотой и снова отправляли на выщелачивание. Как показали проведенные исследования, без подкрепления тиокарбамидом раствор может быть использован в 4 - 6 циклах.

Недостатком предлагаемого метода является выделение серебра цементацией, что приводит к загрязнению растворов выщелачивания. Как видно из табл. 1, в оборотных растворах резко повышается концентрация железа и алюминия, что, в свою очередь, затрудняет их использование в обороте без дополнительных операций регенерации растворов и приводит к потерям тиокарбамида.

Эффективно извлекается серебро и в тиоцианатные растворы. Кислыми тиоцианатными растворами в присутствии окислителя в раствор выщелачивания извлекается 94,0 - 95,0 % серебра. Состав растворов тиокарбамидного и тиоцианатного выщелачивания приведен в табл.1.

Таблица 1

Составы растворов выщелачивания серебряного концентрата и растворов после цементации, моль/л

| № | Условия | Содержание, моль/л | | | | | | |
|---|---|--------------------|-------|--------------------|----------------------|--------|----------------------|------|
| | | Ag | Fe | Cu | Pb | Zn | As | Al |
| 1 | Thio-1,31; Na ₂ S ₂ O ₈ -0,084; H ₂ SO ₄ -0,1; Т:Ж-1:3 | 0,023 | 0,027 | 80·10 ⁴ | 2,4·10 ⁻⁴ | 0,001 | 0,005 | - |
| 2 | NH ₄ CNS-1,31; Na ₂ S ₂ O ₈ -0,084; H ₂ SO ₄ -0,1; Т:Ж-1:3 | 0,026 | 0,025 | 0,001 | 3,7·10 ⁻⁴ | 0,0015 | 0,004 | - |
| 3 | Раствор после цементации р-ра №1 алюминием | 0,002 | 0,075 | 0,005 | 7,7·10 ⁻⁵ | 0,02 | 2,7·10 ⁻⁴ | 0,07 |
| 4 | Раствор №1 после четырех циклов выщелачивание - цементация | 0,004 | 0,42 | 0,03 | 1,2·10 ⁻⁴ | 0,14 | - | 0,4 |

В отличие от серебра, золото присутствует в сырье в самородном виде. Следствием этого является то, что золото при выщелачивании эффективно извлекается в тиокарбамидные растворы и неудовлетворительно извлекается в тиоцианатные. При изучении условий выщелачивания золотосодержащего сырья в качестве объекта исследований использовали техногенные россыпи, в которых многие частицы свободного золота несут следы амальгамации. Поэтому выщелачивание золотосодержащего сырья тиокарбамидными растворами осуществлялось как с предварительной демеркуризацией, так и без нее. Для демеркуризации использовались растворы азотной кислоты. Полученные данные показали (табл. 2), что предварительная демеркуризация позволяет значительно снизить содержание ртути в растворах

тиокарбамидного выщелачивания, а также снизить содержание мышьяка и меди.

Таблица 2

Распределение Hg, As, и Си в растворах в процессе выщелачивания

| Содержание в растворах после демеркуризации, моль/л | | | Содержание в растворах без демеркуризации, моль/л | | |
|---|----------------------|----------------------|---|----------------------|----------------------|
| Hg | As | Cu | Hg | As | Cu |
| $1,69 \cdot 10^{-4}$ | $8,80 \cdot 10^{-4}$ | $4,40 \cdot 10^{-3}$ | $2,14 \cdot 10^{-3}$ | $6,01 \cdot 10^{-3}$ | $2,91 \cdot 10^{-2}$ |

В то же время процесс демеркуризации обуславливает усложнение технологической схемы извлечения золота и серебра из сырья, поскольку влечет за собой такие дополнительные операции, как агитация с растворами HNO_3 , фильтрация и последующая переработка азотнокислых растворов. Все это приводит к появлению дополнительных объемов растворов, не участвующих в обороте.

Тиокарбамидное выщелачивание осуществлялось в сернокислой среде в присутствии окислителя. В качестве окислителей использовали соли трехвалентного железа, пероксодисульфат аммония и щелочных металлов. Для растворения золота возможно использование менее концентрированных по тиокарбамиду растворов по сравнению с серебром, т.к. металлическое серебро в процессе тиокарбамидного выщелачивания проявляет большую технологическую упорность вследствие образования на поверхности пленок [4]. Для повышения степени извлечения золота предложено вводить в растворы выщелачивания различные соли и комплексообразователи, например, предложено проводить выщелачивание в присутствии хлорид- или тиоцианат-ионов.

Введение в растворы выщелачивания тиоцианат-ионов позволяет улучшить показатели извлечения благородных металлов (табл. 3).

Таблица 3

Результаты выщелачивания золотосодержащих концентратов, моль/л

| Условия выщелачивания | Au | | Ag | | Примечания |
|--|------------------------|------|------------------------|---------|------------|
| | сод., моль/л | извл | сод., моль/л | ИЗВЛ, % | |
| Thio-0,52; Fe ³⁺ -0,087; T : Ж - 1 : 5 | 4,3 · 10 ⁻⁴ | 25,8 | 3,0 · 10 ⁻⁴ | 42,5 | к-т № 1 |
| Thio-0,13; Fe ³⁺ -0,07; CNS ⁻ -0,5; T:Ж-1:3 | 8,9 · 10 ⁻⁴ | 53,7 | 1,8 · 10 ⁻⁵ | 2,6 | к-т № 1 |
| Thio - 0,26; Fe ³⁺ - 0,07; CNS ⁻ - 0,5; T:Ж-1 :3 | 1,5 · 10 ⁻³ | 92,0 | 3,7 · 10 ⁻⁴ | 53,1 | к - т № 1 |
| Thio - 0,66; Fe ³⁺ - 0,07; CNS ⁻ - 0,5; T:Ж-1:3 | 1,5 · 10 ⁻³ | 92,0 | 5,9 · 10 ⁻⁴ | 85,0 | к-т № 1 |
| Thio-0,66; Fe ³⁺ -0,07; CNS ⁻ -0,5; T:Ж-1:3 | 1,2 · 10 ⁻⁴ | 89,0 | 1,3 · 10 ⁻⁵ | 15,2 | к-т № 2 |
| Thio-1,31; Fe ³⁺ - 0,07; T: Ж - 1 : 3 | 5,2 · 10 ⁻⁵ | 37,8 | 6,5 · 10 ⁻⁵ | 76,1 | к-т № 2 |

Определены оптимальные условия смешанного тиокарбамидно-тиоцианатного выщелачивания: концентрация тиоцианата аммония 0,5 моль/л, тиокарбамида 0,26 - 0,66 моль/л, серной кислоты 0,10 моль/л, соотношение фаз T : Ж = 1 : 3. В качестве окислителя использовали раствор хлорного железа с концентрацией 0,07 моль/л. Выщелачивание проводилось 5 часов при комнатной температуре. Полученную пульпу обезвоживали и промывали кек сначала исходным раствором, а затем водой при соотношении T : Ж = 1 : 1. При таких условиях в раствор переходило ~ 90% золота. Выбор для выщелачивания концентрации тиокарбамида 0,26 - 0,66 моль/л обеспечивал высокое извлечение золота в раствор. Увеличение концентрации тиокарбамида выше 0,66 моль/л нецелесообразно, т.к. не приводит к увеличению извлечения золота в раствор. Снижение концентрации до 0,13 моль/л приводит к тому, что извлечение золота

составляет ~ 50%. Уменьшение концентрации окислителя также приводит к снижению извлечения золота в раствор выщелачивания.

В оптимальных условиях выщелачивания содержание основных компонентов в растворах составило (моль/л): Au- $1,5 \cdot 10^{-3}$; Ag- $3,7 \cdot 10^{-4}$; Cu- $1,54 \cdot 10^{-4}$; Fe-0,09; Zn- $3,5 \cdot 10^{-4}$; As- $5,3 \cdot 10^{-4}$.

Пятая глава посвящена исследованию экстракции золота и серебра из растворов выщелачивания.

Необходимым условием тиокарбамидного выщелачивания серебра является присутствие в растворе окислителей [3], например солей железа (III). Поэтому была исследована экстракция серебра в зависимости от концентрации хлорного железа. Установлено, что с ростом концентрации железа повышаются как показатели извлечения серебра в раствор выщелачивания, так и коэффициенты распределения серебра при экстракции (рис.7).

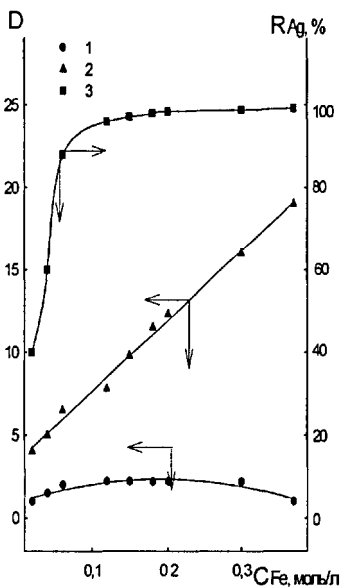


Рис.7 Зависимость коэффициентов распределения Fe (1) и Ag (2) при экстракции 100% ТБФ и извлечения серебра при выщелачивании (3) от концентрации Fe ($C_{Ag} = 0,01$, $C_{ТБФ} = 1,3$ моль/л).

Присутствие железа в растворах обуславливает необходимость поиска путей повышения селективности экстракции серебра. Как видно из рис.7, максимальный коэффициент разделения $D_{Ag}/D_{Fe} = 17$ достигается при максимальной концентрации $FeCl_3$. Селективность экстракции можно улучшить введением в систему модификаторов. При использовании смеси 70% ТБФ и 30% МГК коэффициент разделения D_{Ag}/D_{Fe} равен 120.

Таким образом, из вышеприведенных данных следует, что экстракция серебра из тиокарбамидных растворов ТБФ, с одной стороны, хорошо сочетается со стадией выщелачивания серебряных концентратов, а с другой стороны, селективность экстракции может быть улучшена введением в экстракционную систему модификаторов.

Выявленные закономерности экстракции БМ, полученные на модельных растворах были опробованы на реальных растворах выщелачивания конкретных концентратов. В таблице 4 показано, что из тиоцианатных растворов выщелачивания серебряного концентрата горнорудной компании «Восток» при экстракции смесью экстрагентов в органическую фазу переходит 90% серебра.

Таблица 4

Показатели извлечения основных компонентов из сульфидного концентрата при выщелачивании раствором, содержащим 0,1 моль/л H_2SO_4 , 0,088 моль/л $(NH_4)_2S_2O_8$ и 2,03 моль/л NH_4CNS

| | Содержание основных компонентов, моль/л | | | |
|-----------------------|---|------------------|------------------|-------|
| | Ag | Cu | As | Fe |
| Раствор выщелачивания | 0,020 | $1,2 \cdot 10^3$ | 0,052 | 0,029 |
| Экстракт | 0,018 | $1,0 \cdot 10^5$ | 0,001 | 0,019 |
| Резэкстракт | 0,013 | $5,7 \cdot 10^4$ | $5,3 \cdot 10^4$ | 0,007 |

Однократная резэкстракция 0,92 моль раствором тиокарбамида позволяет извлечь 70% серебра в резэкстракт с дополнительной очисткой от меди,

мышьяка и железа. В таблице 5 приведены данные по извлечению Au из минерального сырья. Показано, что при экстракции в органическую фазу извлекается 95 % Au. Однако, как видно из таблицы, промывка и реэкстракция в данном случае неэффективны.

Таблица 5

Показатели извлечения БМ и примесей на различных стадиях технологического процесса

| Извлечение, % | Au | Ag | Cu | Fe |
|---|-------|-------|-------|------|
| в орг. фазу при экстракции | 95,00 | 78,47 | 98,12 | 13,3 |
| в пром. воды | 2,32 | 32,25 | 3,24 | 1,43 |
| в 1-ый реэкстракт | 9,18 | 38,32 | 0,87 | 1,25 |
| во 2-ой реэкстракт | 41,96 | 0,04 | 0,17 | 1,12 |
| суммарное извлечение в промывку и реэкстракты | 53,46 | 70,29 | 4,24 | 3,86 |

Примечание: концентрат выщелачивали раствором содержащим (моль/л) $\text{Thio} - 0,26$, $\text{KCNS} - 0,5$, $\text{Fe}^{3+} - 0,07$, $\text{H}_2\text{SO}_4 - 0,1$, Т : Ж - 1 : 3; экстракция проводилась смесью 1,8 моль/л ТБФ и 0,22 моль/л ДФТМ в керосине, при соотношении фаз О : В - 1 : 4; промывали 2,06 молярным раствором KCNS ; реэкстрагировали 1,5 молярным раствором Na_2SO_3 , О : В - 4 : 1.

В этой связи нами предпринята попытка выделения всех металлов из органической фазы, минуя стадию промывки экстракта. Проведенные исследования показали, что наиболее эффективно металлы из органической фазы осаждаются боргидридом натрия. При этом экстрагент не разрушается и не теряет способности экстрагировать БМ, что позволяет использовать его в обороте. Отфильтрованный осадок после промывки концентрированной азотной кислотой подвергался окислительной плавке. По результатам анализа на пробирном камне проба золота в слитке составила 980.

Как показали проведенные нами исследования, использование жидкостной экстракции на стадии извлечения золота и серебра из растворов выщелачивания, позволяет извлекать БМ с дополнительным отделением от примесей и существенным снижением удельного расхода тиокарбамида. Единственная проблема, которая возникает в этом случае - это вывод накопившихся в обороте As и Fe в связи с низкими коэффициентами их распределения. Тем не менее, эта проблема разрешима, поскольку технология предусматривает полную нейтрализацию оборотных растворов известью после 5-7 циклов выщелачивания для снижения общего солевого фона.

В целом предполагаемая технологическая схема извлечения золота и серебра включает следующие операции:

- выщелачивание сырья оборотным тиокарбамидно-тиоцианатным раствором;

- фильтрация и промывка кека;
- экстракция БМ смесью ТБФ с ДФТМ в керосине;
- осаждение металлов боргидридом натрия;
- промывка осадка азотной кислотой;
- окислительная плавка золота;
- извлечение серебра из азотнокислого раствора.

При использовании растворов в обороте по нашим данным извлечение БМ из концентратов должно составить не менее 89 - 90 %.

ВЫВОДЫ

1. Проведены систематические исследования экстракции серебра, меди и золота из кислых тиоцианатных растворов дифенилтиомочевинной, трибутилфосфатом и их смесью. Определены составы экстрагирующихся соединений. Установлено, что экстракция серебра смесью

дифенилтиомочевины с трибутилфосфатом характеризуется значительными синергическими эффектами. Установлена возможность селективной экстракции золота и серебра при их одновременном присутствии в тиоцианатном растворе.

2. Исследована экстракция благородных металлов дифенилтиомочевинной, трибутилфосфатом и их смесью из тиокарбамидных растворов. Показано, что наиболее эффективно золото экстрагируется из кислых тиокарбамидных растворов в присутствии тиоцианат-ионов. Установлено, что экстракция благородных металлов из смешанных тиокарбамидно-тиоцианатных растворов не сопровождается переходом в органическую фазу тиокарбамида, что позволяет избежать его потерь на стадии извлечения золота и серебра из растворов выщелачивания.

3. В лабораторном и полупромышленном режиме определены оптимальные условия тиокарбамидного выщелачивания серебра из сульфидного концентрата. Показано, что введение тиоцианат-ионов в растворы выщелачивания улучшает показатели извлечения благородных металлов.

4. Исследовано распределение благородных металлов и металлов примесей в циклах экстракция - реэкстракция при переработке растворов выщелачивания. Установлено, что условия экстракции хорошо сочетаются с условиями выщелачивания, и продемонстрирована возможность экстракционного извлечения благородных металлов из растворов выщелачивания золотосодержащего сырья. Показано, что в отличие от серебра, реэкстракция золота из органической фазы протекает неудовлетворительно.

5. Разработан способ извлечения серебра из флотационных сульфидных концентратов кислыми растворами тиокарбамида, с последующим выделением серебра цементацией, позволяющий селективно

извлекать серебро, а также сократить количество технологических операций и трудоемкость процесса.

6. Установлена и обоснована возможность использования жидкостной экстракции золота и серебра на стадии извлечения благородных металлов из тиокарбамидно-тиоцианатных растворов выщелачивания при гидрометаллургической переработке концентратов.

Список цитируемой литературы

1. Панченко А.Ф., Лодейщиков В.В., Хмельницкая О.Д. Изучение нецианистых растворителей золота и серебра // Цветные металлы. 2001. № 5. С. 17-20.
2. Патент РФ № 2070588 опубл. 1996. 12. 20. БИ № 12 Шевелева Л.Д., Шевелев Д.Б., Абакумов В.В. Способ извлечения благородных металлов из руд и концентратов.
3. Лодейщиков В.В., Панченко А.Ф., Хмельницкая О.Д. Тиокарбамидное выщелачивание золотых и серебряных руд // В сб. Гидрометаллургия золота. М. Наука. 1980. С. 26-35.
4. Меретуков М.А., Орлов А.М. Metallургия благородных металлов. Зарубежный опыт. М."Metallургия" 1991.416 с.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Смольков А.А., Белобелецкая М.В., Медков.М.А., Харламова Л.Г. Экстракция серебра трибутилфосфатом с дифенилтиомочевинной из роданидных растворов // Химическая технология. 2000. №8. С.5-7
2. Белобелецкая М.В., Смольков А.А., Медков М.А. Экстракция золота смесью трибутилфосфата и дифенилтиомочевины из тиоцианатных растворов // Труды XII Российской конференции по экстракции: Химия и технология экстракции. М. 2001. Т. I. С.213-219

3. Медков М.А., Мельниченко Е.И., Смольков А.А., Белобелецкая М.В., Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г. Гидрометаллургические процессы переработки некоторых руд и концентратов, содержащих благородные и цветные металлы // В сборнике статей Российско-индийского симпозиума "Металлургия редких и цветных металлов". М. 2002. С.277-281

4. Стеблевская Н.И., Смольков А.А., Белобелецкая М.В., Медков М.А., Харламова Л.Г. Экстракция серебра из роданидных и тиомочевинных растворов // Вестник ДВО РАН. 2002. №4. С.36-41

5. Смольков А.А., Белобелецкая М.В., Медков М.А., Харламова Л.Г. Экстракция меди и золота смесью трибутилфосфата и дифенилтиомочевины из тиоцианатных растворов // Химическая технология. 2002. №5. С. 12-17.

6. Смольков А.А., Белобелецкая М.В., Медков М.А., Молчанов В.П., Хомич В.Г. Экстракция золота смесью трибутилфосфата и дифенилтиомочевины из тиокарбамидных растворов // Химическая технология. 2003. № 3. С. 22-26.

7. Пат. 2237092 Российская Федерация, МПК⁷ С 22 В 11/00. Способ извлечения серебра из флотационных сульфидных концентратов / Стеблевская Н.И., Смольков А.А., Белобелецкая М.В., Медков М.А., Харламова Л.Г., Вовна А.И.; Владивосток. Институт химии Дальневосточного отделения РАН (статус государственного учреждения). - №2003105143/02; заявл. 19.02.2003; опубл. 27.09.2004, Бюл. № 27.

8. Хомич В.Г., Медков М.А., Молчанов В.П., Борискина Н.Г., Белобелецкая М.В. Извлечение благородных металлов из россыпей с применением гидрометаллургических методов // В сб. материалов Международного симпозиума "Геотехнология: нетрадиционные способы освоения месторождений полезных ископаемых". М. 2003. С. 114-116.

9. Молчанов В.П., Медков М.А., Хомич В.Г., Белобелецкая М.В. Исследование техногенных россыпей Приморья как источника доизвлечения благородных металлов // Геохимия. 2004. № 6. С. 684-688.

Маргарита Витальевна БЕЛОБЕЛЕЦКАЯ

ЭКСТРАКЦИЯ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА ИЗ ТИОКАРБАМИДНЫХ,
ТИОЦИАНАТНЫХ И СМЕШАННЫХ ТИОКАРБАМИДНО-
ТИОЦИАНАТНЫХ РАСТВОРОВ

Автореферат

Изд лиц ИД № 05497 от 01 08 2001 г Подписано к печати 04 11 2004 г
Бумага офсетная Формат 60x90/16 Печать офсетная
Усл п л 1,5 Уч-изд л 1,02 Тираж 100 экз Заказ 154

Отпечатано в типографии ФГУП Издательство "Дальнаука" ДВО РАН
690041, г Владивосток, ул Радио, 7

27366