

ТЕХНОЛОГИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА ТИОМОЧЕВИННЫМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕМ ИЗ ЛЕЖАЛЫХ ОТВАЛОВ

© 2020 г. **И.Р. Бобоев, Р.С. Сельницын, Т.А. Холиков, Б.К. Шарипов**

Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС», г. Москва

Душанбинский филиал НИТУ «МИСиС», Республика Таджикистан

Статья поступила в редакцию 24.05.19 г., доработана 04.07.19 г., подписана в печать 11.07.19 г.

В Таджикистане накоплен большой объем золотосодержащих отвалов, который при пересчете на золото составляет ~18 т. Эти отвалы являются продуктами процессов амальгамации и цианирования от переработки руд одного из крупнейших месторождений Таджикистана – Тарорского, и ряда близлежащих к нему – Джилау, Хирсхона, Олимпийское. Отвалы по своему минералогическому составу состоят преимущественно из кварца, полевого шпата и глинистых минералов. Среднее содержание золота в них довольно высокое – 2,4 г/т. Поэтому вовлечение их в переработку на базе действующего завода СП «Зарафшон» (г. Пенджикент, Таджикистан), перерабатывающего руды месторождения Тарорское и имеющего незагруженный технологический цикл, целесообразно. Переработка этих отвалов не требует стадии рудоподготовки, так как при имеющемся классе крупности (–0,074 мм, 58,11 %) содержание цианируемого золота составляет 89,7 %. В настоящей статье представлены результаты исследований по извлечению золота из отвалов тиомочевинным выщелачиванием. Целью работы является поиск путей снижения расхода дорогостоящего реагента – тиомочевины. Обнаружено, что в пробе отвалов имеются сорбционно-активные минералы, которые приводят к потере золота с хвостами. В связи с этим предложено проводить процесс сорбционного выщелачивания золота. Выявлено, что для снижения расхода тиомочевины необходимо сырье предварительно подвергать кислотной обработке, а в ходе процесса тиомочевинного выщелачивания – в пульпу вводить сульфат натрия. Установлено, что высокая степень извлечения (~89 %) достигается при загрузке тиомочевины в количестве 2 кг/т, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – 7 кг/т, Na_2SO_4 – 12 кг/т и исходной концентрации серной кислоты – 0,5 % (на стадии кислотной обработки). При этом расход тиомочевины составляет 0,8 кг/т. Предложена принципиальная технологическая схема переработки отвалов, включающая следующие операции: предварительную кислотную обработку, сорбционное тиомочевинное выщелачивание, десорбцию, реактивацию, электролиз и плавку.

Ключевые слова: золотосодержащие отвалы, вещественный состав, кислотная обработка, сорбционное тиомочевинное выщелачивание, активированный уголь, ионообменная смола.

Бобоев И.Р. – канд. техн. наук, зав. кафедрой ресурсоэффективных и энергосберегающих технологий Душанбинского филиала НИТУ «МИСиС» (734042, Респ. Таджикистан, г. Душанбе, ул. М. Назаршоева, 7). E-mail: boboevi@mail.ru.

Сельницын Р.С. – канд. техн. наук, доцент кафедры цветных металлов и золота НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: selnitsyn@isis.ru.

Холиков Т.А. – учебный мастер кафедры ресурсоэффективных и энергосберегающих технологий Душанбинского филиала НИТУ «МИСиС». E-mail: kholikovt@mail.ru.

Шарипов Б.К. – аспирант кафедры промышленного менеджмента НИТУ «МИСиС». E-mail: sharipov.misis@mail.ru.

Для цитирования: Бобоев И.Р., Сельницын Р.С., Холиков Т.А., Шарипов Б.К. Технология извлечения золота тиомочевинным выщелачиванием из лежалых отвалов. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2020. No. 2. С. 4–13. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-2-4-13.

Boboev I.R., Selnitsin R.S., Kholikov T.A., Sharipov B.K.

Recovery of gold from mature dumps by thiourea leaching

Tajikistan has a large amount of gold-bearing dumps making up ~18 tons in gold equivalent. These dumps are tails of amalgamation and cyanidation processes obtained in the processing of ores from the largest deposit in Tajikistan – Tarorskoe and a number of adjacent deposits – Jilau, Khirskhon, Olimpiyskoe. In terms of their mineralogical composition, dumps consist primarily of quartz, feldspar, and clay minerals. Average gold content in them is quite high – 2.4 g/t. Therefore, it is feasible to involve them in processing based on the existing Joint Venture «Zarafshon» plant (Penjikent, Tajikistan) processing ores from the Tarorskoe deposit and having underutilized process capacity. These dumps require no ore preparation for processing as the cyanided gold content is 89.7 % at the existing grain size class (–0.074 mm, 58.11 %). This article presents the results of studies on gold extraction from dumps by thiourea leaching. The paper is aimed at searching for ways to reduce the consumption of an expensive component – thiourea. It was found that dump samples

contain sorption-active minerals that lead to the loss of gold with tails. In this regard, it is proposed to conduct gold sorption leaching. It was established that thiourea consumption can be reduced by acid pretreatment of raw materials with Na_2SO_4 added to pulp during the thiourea leaching process. A high degree of extraction (~89 %) is achieved when loading 2 kg/t of thiourea, 7 kg/t of ferrous sulfate (III), 12 kg/t Na_2SO_4 and the initial concentration of sulfuric acid of 0.5 % (at the stage of acid pretreatment). Thus, the thiourea consumption is 0.8 kg/t. A dump processing flow chart is presented that includes the following operations: acid pretreatment, thiourea sorption leaching, desorption, reactivation, electrolysis, and melting.

Keywords: gold-bearing dumps, mineralogical composition, acid treatment, thiourea sorption leaching, activated carbon, ion exchange resin.

Boboev I.R. — Cand. Sci. (Tech.), Head of the Department of resource-efficient and energy-saving technology, Secondary site of the National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» in Dushanbe (734042, Republic of Tajikistan, Dushanbe, M. Nazashoeva str., 7). E-mail: boboevi@mail.ru.

Selnitsin R.S. — Cand. Sci. (Tech.), Assistant prof., Department of non-ferrous metals and gold, NUST «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: selnitsyn@misys.ru.

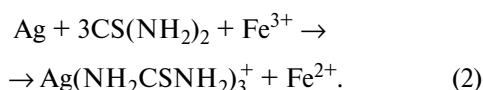
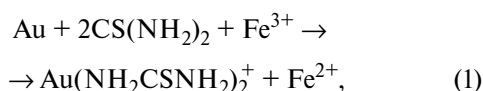
Kholikov T.A. — Training master, Department of resource-efficient and energy-saving technology, Secondary site of the NUST «MISIS» in Dushanbe. E-mail: kholikovt@mail.ru.

Sharipov B.K. — Graduate student, Department of industrial management, NUST «MISIS». E-mail: sharipov.misis@mail.ru.

Citation: Boboev I.R., Selnitsin R.S., Kholikov T.A., Sharipov B.K. Recovery of gold from mature dumps by thiourea leaching. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2020. No. 2. P. 4–13 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-2-4-13.

Введение

Применение тиомочевина (Thio), или тиокарбамида, для переработки золотосодержащего сырья является перспективным направлением [1–11]. Растворение золота в тиомочевинных растворах протекает в присутствии окислителя. Одним из наиболее эффективных окислителей для растворения золота и серебра в тиомочевинных растворах является сульфат железа (III) [1, 7, 9, 12, 13]. Процесс сопровождается протеканием следующих реакций:



По сравнению с технологией цианирования тиомочевинное выщелачивание отличается более высокой скоростью процесса и возможностью вскрытия золота и серебра, ассоциированных с кислоторастворимыми минералами [14–18].

Необходимо отметить, что стоимость Thio примерно на 25 % выше цианида натрия. Тиомочевинные комплексы золота образуются в присутствии окислителя и устойчивы только в кислой среде ($\text{pH} < 4$), что связано с затратами на кислотостойкое оборудование [12, 15, 16, 19]. Несмотря на перечисленные недостатки, применение тиомоче-

винного выщелачивания для извлечения золота из техногенных отвалов, не требующего дополнительных затрат на процессы рудоподготовки, является перспективным. Кроме того, предложение по поиску альтернативных реагентов в условиях Таджикистана связано с ограничением вывоза из Китая цианида для нужд страны. В связи с этим становится актуальным вопрос о проведении исследований по поиску альтернативных цианиду реагентов для переработки золотосодержащего сырья.

Целью настоящего исследования являлся поиск путей снижения расхода дорогостоящего реагента — тиомочевина.

Материалы и методы исследования

Объектами исследования являлись золотосодержащие отвалы процессов амальгамации и цианирования золотоизвлекательного предприятия СП «Зарафшон» (г. Пенджикент, Таджикистан), полученные при переработке малосульфидных кварцевых руд золотоносных месторождений Тарорское и ряда других — Джилау, Хирсхона и Олимпийское [20–22].

Пробы отвалов, отобранные шурфовым способом, представляют собой тонкодисперсный материал светло-серого цвета с желтоватым оттенком, в котором присутствуют комочки глинистой фракции и редкие кварцевые обломки крупностью

Таблица 1
Гранулометрический состав усредненной пробы отвалов

Класс крупности, мм	Выход, %
+0,25	1,75
–0,25+0,1	19,69
–0,1+0,074	20,45
–0,074+0,045	15,04
–0,045+0	43,07
Исх. проба	100,0

до 5 мм. Гранулометрический состав отвалов представлен в табл. 1.

Анализ гранулометрического состава исследуемой пробы показал, что в ней преобладает наиболее мелкий класс –0,045+0 мм, его выход составил 43,07 %. Порядка 78 % материала имеют крупность менее 100 мкм. Химический состав пробы представлен ниже, мас. %:

SiO ₂	80,76	CaO.....	0,730
Na ₂ O.....	0,300	TiO ₂	0,260
MgO.....	0,560	MnO.....	0,081
Al ₂ O ₃	7,900	Fe ₂ O ₃	2,600
P ₂ O ₅	0,049	Ag, г/т.....	7,000
S _{общ}	0,100	Au, г/т.....	2,400
K ₂ O.....	2,800	Прочие*.....	3,860

* Вода, цветные, черные и редкие металлы.

Форма выделений самородного золота интерстициальная. Диаметр Au-частиц находится в интервале от 0,015 до 0,15 мм, при этом преимущественно их размер составляет менее 0,050 мм. Поверхность некоторых частиц покрыта красноватой пленкой оксидов железа. Проба частиц самородного золота колеблется от 780 до 910. Выделения амальгамы представлены агрегатами желтовато-серого цвета с размером образований от 0,01 до 0,1 мм. Содержание ртути в образованиях амальгамы находится в интервале 30–42 %, золота — 47÷56 %. Серебро преимущественно представлено сульфидным минералом — акантитом, содержание которого составляет 4,55 г/т.

Результаты рентгенофазового анализа золота и серебра приведены в табл. 2, а минеральный состав пробы — в табл. 3. Видно, что рудная минерализация пробы представлена преимущественно кварцем, полевыми шпатами и глинистыми минералами. Выявлено также незначительное количество сульфидов железа, меди, свинца и цинка, а золото и серебро в пробе представлены частицами самородного металла, амальгамы, а также сульфидом серебра.

Истирание технологической пробы для выщелачивания проводили с использованием механической ступки Retsch RM200. Для тиомочевинного выщелачивания использовали агитационную мешалку верхнеприводного типа. Масса, подвергаемая выщелачиванию представительной пробы отвалов, составляла 2 кг. В ходе процесса кислотность среды измеряли электронным pH-метром.

Таблица 2
Результаты рентгенофазового анализа золота и серебра

Форма	Содержание, г/т	Распределение, %
Золото		
Свободные частицы самородного металла	1,35	56,2
Амальгама золота и серебра	0,80	33,5
Микровключения в гидроксидах железа	0,25	10,3
Итого	2,40	100
Серебро		
Самородное золото, содержащее до 20 % серебра	0,35	5
Амальгама золота и серебра	2,10	30
Сульфид серебра — акантит	4,55	65
Итого	7,00	100

Таблица 3
Минеральный состав пробы

Минерал	Формула	Содержание, мас. %
Кварц	SiO_2	68,42
Калиевые полевые шпаты	$\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$	12,30
Глинисто-слюдистые минералы (серицит, каолинит, монтмориллонит и др.)	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10}) \cdot (\text{OH})_2$ $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ $(\text{Na}, \text{Ca})_{0,33}(\text{Al}, \text{Mg})_2$ $(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	10,80
Плагиоклаз	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	5,700
Сфен	CaTiSiO_5	0,620
Эпидот	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Fe}^{3+}(\text{SiO}_4)_3\text{OH}$	0,210
Барит	BaSO_4	0,080
Циркон, хромшпинели, пироксен, турмалин	ZrSiO_4 $(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_4$ $(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Na}, \text{Ca}, \text{Al}, \text{Mn})$ $[\text{Si}_2\text{O}_6]$ $\text{Na}(\text{Li}, \text{Al})_3\text{Al}_6$ $[(\text{OH})_4](\text{BO}_3)\text{Si}_6\text{O}_{18}]$	0,030
Магнетит	Fe_3O_4	0,030
Гидроксиды железа, гематит	$\text{Fe}(\text{OH})_{2,3}$ Fe_2O_3	1,750
Пирит	FeS_2	0,030
Халькопирит, халькозин	CuFeS_2 Cu_2S	0,020
Галенит, арсенопирит, сфалерит	PbS FeAsS ZnS	0,010
Золото самородное, г/т	Au	1,350
Акантит, г/т	Ag_2S	4,550
Амальга золота и серебра, г/т	$\text{Hg}(\text{Au}, \text{Ag})$	2,900

После выщелачивания пульпу фильтровали на воронке Бюхнера, подключенной через колбу Бунзена к вакуумному насосу. Объем фильтрата измеряли мерным цилиндром. Кеки промывали дистиллированной водой и сушили при 80 °С, после чего их взвешивали и подвергали истиранию с использованием агатовой ступки. Образцы проб отправляли на анализ. Остаточное количество тиомочевины в фильтрате определяли титриметрическим методом в соответствии с ГОСТ 6344-73. Содержание золота в кеках оценивали путем пробирной плавки, а также с использованием царско-водочного растворения с последующей сорбцией и рентгенофазовым анализом сорбента на спектрометре ElvaX Standart (производства ООО Элватех, Украина).

Результаты и их обсуждение

В связи с тем, что в пробе отвалов имеются сорбционно-активные минералы, были проведены сравнительные исследования по изучению кинетики прямого и сорбционного тиомочевинного выщелачивания.

На первом этапе с целью выбора наиболее эффективного сорбента проводились эксперименты с использованием нескольких образцов сильно-кислотных катионитов марки Purolite¹ и активиро-

¹ При выборе сорбентов приведенной марки учитывались их доступность и возможность перевозки на территорию Таджикистана.

ванного угля марки КУ-20, которые применяются на базе СП «Зарафшон» в качестве сорбента для извлечения золота и очистки сточных вод.

Для выбора условий проведения тиомочевинного выщелачивания был выполнен обзор литературных источников, посвященных этому направлению. В работах [1, 2–4, 6–11, 13–19, 23] отмечено, что Thio является дорогостоящим реагентом, и в связи с этим все исследования направлены на применение тиомочевинного выщелачивания для богатого сырья с концентрацией золота не ниже 10–15 г/т. Установлено, что для золотосодержащего сырья неупорного типа расход Thio на 1 т руды может составить 3 кг, что является высоким. Последнее ограничивает промышленное применение тиомочевинного выщелачивания в производстве. В связи с этим задачей настоящей работы являлся поиск путей снижения расхода реагента-растворителя с целью промышленного внедрения технологии тиомочевинного выщелачивания.

Принимая во внимание вышесказанное и с учетом анализа соответствующей литературы, для определения эффективности тиомочевинного выщелачивания при переработке исследуемого отвала на первом этапе исследований были выбраны следующие известные условия: концентрация серной кислоты — 5,5 % ($\text{pH} = 0,6 \pm 0,9$ [15, 18]), Thio — 0,1 % (3 кг/т) [15, 18], сульфата железа (III) — 0,5 % (1,5 кг/т) [18, 23, 24]; продолжительность экспериментов составляла 90 мин [23]; отношение жидкого к твердому Ж : Т = 1 : 3.

Для определения необходимого количества загружаемого сорбента были проведены предварительные эксперименты по определению емкости сорбента по золоту на модельных растворах, имитирующих растворы выщелачивания, результаты которых представлены ниже:

Уголь активированный..... 4,6 мг/л
Purolite 3,8—4,2 мг/л

Учитывая полученные данные по емкости сорбентов по золоту и кинетику сорбции предварительных испытаний, установлено, что при 2-часовой продолжительности сорбционного выщелачивания наиболее оптимальным является расход сорбентов в количестве 10 г/кг (в избытке на 230 % (по углю) и 250 % (по смоле) от стехиометрического количества). Смола в процесс сорбционного выщелачивания подавалась в форме противоиона.

Установлено (рис. 1), что активированный уголь позволяет извлекать золото на уровне ионо-

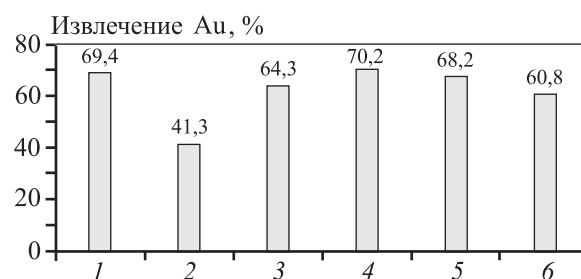


Рис. 1. Извлечение золота при использовании различных сорбентов

1 — активированный уголь; 2 — Purolite C100-10H; 3 — Purolite SGC650; 4 — Purolite MN502; 5 — Purolite C100C; 6 — Purolite CT151

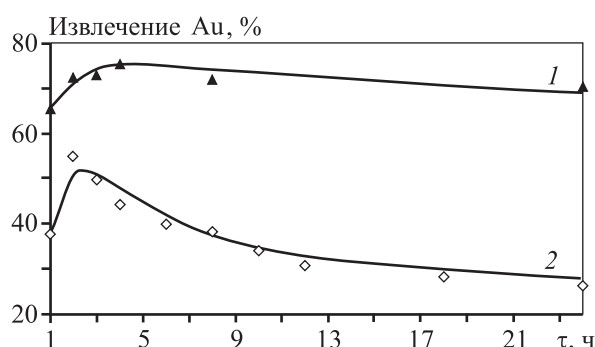


Рис. 2. Зависимость извлечения золота от продолжительности сорбционного (1) и прямого (2) выщелачивания

обменных смол. В связи с тем, что стоимость ионов по сравнению с углем на порядок выше, дальнейшие эксперименты проводили с применением последнего.

При изучении кинетики прямого и сорбционного выщелачивания на степень извлечения золота концентрации тиомочевины, сульфата железа (III) и серной кислоты, а также количество загружаемого сорбента не менялись. Полученные результаты представлены на рис. 2 и в табл. 4.

При длительности сорбционного выщелачивания до 4 ч извлечение золота достигает 75,6 %. Низкое извлечение при прямом тиомочевинном выщелачивании на уровне 55 % при продолжительности 2 ч и значительное уменьшение данного показателя при увеличении времени процесса, несмотря на наличие в растворе свободной тиомочевины (табл. 4), связано с наличием в исходном сырье глинистых минералов, поглощающих из раствора тиомочевинные комплексы золота. При этом следует отметить, что незначительное снижение извлечения золота при увеличении длительности

Таблица 4
Остаточное содержание Thio (% от исходного)
в ходе выщелачивания

τ, ч	Выщелачивание	
	Прямое	Сорбционное
1	*	*
2	10,1	*
3	*	*
4	8,9	*
6	6,5	*
8	4,4	*
10	5,7	*
12	6,3	*
18	5,5	*
24	5,5	4,0–4,5

* Анализ не проводился.

процесса также наблюдается и при сорбционном выщелачивании. Это связано с разрушением угля лопастями мешалки агитатора на мелкие фракции, которые попадают в кек и тем самым повышают потери золота, что подтверждено исследованиями с использованием водного сорбционного выщелачивания с чистым углем. Установлено, что после 4 ч процесса наблюдается потеря массы угля до 18 %.

Для определения расхода Thio проведены эксперименты по сорбционному выщелачиванию с концентрацией тиомочевины в пределах 0,03–0,50 %, что соответствует ее расходу 0,9–15,0 кг на 1 т исходного сырья. Расход сульфата железа (III) приняли равным 6 кг/т (концентрация 2 %) согласно проведенным ранее исследованиям [2]. Концентрация серной кислоты составляла 5,5 %, навеска активированного угля — 10 г/кг, отношение Т : Ж = 1 : 3, продолжительность — 2 ч.

Из рис. 3 следует, что с увеличением расхода тиомочевины до 4,5–6,0 кг/т (0,15–0,2 %) извлечение золота достигает 77–80 % и при дальнейшем повышении концентрации Thio оно практически не изменяется. Это согласуется с данными по остаточному количеству Thio в фильтрате, которое линейно возрастает при увеличении расхода более 4,5 кг/т, т.е. возникает избыток Thio.

Для снижения расхода тиомочевины проведены исследования по ее дробной подаче в пульпу в течение 5 ч. Каждый час в процесс выщелачивания

добавлялась Thio в количестве 0,5 кг/т, т.е. ее суммарный расход был равен 2 кг/т. При этом концентрация серной кислоты составляла 5,5 %, а сульфата железа (III) — 2 %. Результаты приведены на рис. 4. Видно, что максимальное извлечение золота достигает 44 % при продолжительности процесса 5 ч.

Таким образом, дробная подача тиомочевины с суммарным расходом 2 кг/т в течение 5 ч не приводит к повышению извлечения золота по сравнению с единовременной загрузкой соответствующего количества Thio, обеспечивающей извлечение золота на уровне 42,5 % при продолжительности 2 ч (см. рис. 3).

Предполагалось, что высокие расходы тиомочевины могут быть связаны с растворением других компонентов руды в кислой среде. В связи с этим было предложено проводить предварительную кислотную обработку навески исходного сырья с целью перевода в раствор кислоторастворимых минералов, повышающих расход Thio. Обработка осуществлялась 5,5 %-ным раствором серной

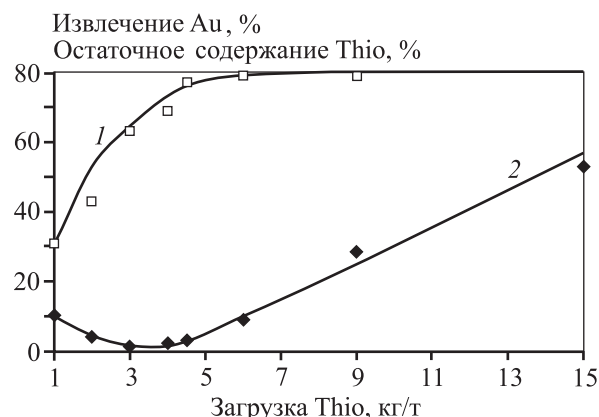


Рис. 3. Извлечение золота (I) и остаточное содержание (от исходного) Thio (II) в зависимости от загрузки тиомочевины

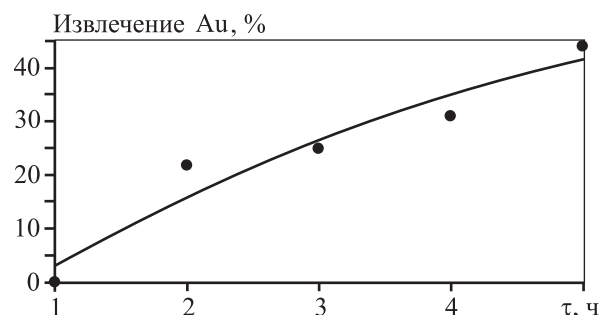


Рис. 4. Кинетика сорбционного выщелачивания при дробной подаче тиомочевины

кислоты при отношении Т : Ж = 1 : 3 и различной продолжительности. По ее завершении в пульпу добавляли реагенты для осуществления сорбционного тиомочевинного выщелачивания. Продолжительность процесса составляла 2 ч, концентрация тиомочевины — 0,2 % (в соответствии с результатами, представленными на рис. 3), а сульфата железа (III) — 3 %, загрузка угля — 10 г/кг.

В результате эксперимента обнаружено повышение остаточного содержания тиомочевины от 7—10 до 32—34 % при предварительной кислотной обработке сырья. Установлено, что ее достаточно осуществлять в течение 1 ч, чтобы достичь максимального извлечения целевого компонента на уровне 80 %.

Изучено влияние концентрации серной кислоты (на стадии кислотной обработки) на степень извлечения золота и расход тиомочевины. Кислотную обработку проводили в течение 1 ч. Условия проведения эксперимента были следующими: концентрация Thio — 0,2 %, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ — 2 %, загрузка угля — 10 г/кг, продолжительность выщелачивания — 2 ч. Результаты представлены в табл. 5.

Таким образом, при конечном значении pH среды на уровне 3,4 извлечение золота составляет 42,05 %, а при pH = 2,1 этот показатель достигает 74,72 %. Дальнейшее повышение концентрации кислоты до 5,5 % приводит к увеличению извлечения золота. Низкое извлечение золота при повышенной величине pH среды возможно связано с выпадением в осадок железа (III) в форме $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [12], что приведет к его дефициту в пульпе.

Остаточное содержание тиомочевины в растворе с повышением концентрации кислоты падает с 65 до 34 %, что обусловлено ее разложением в сильноокислых растворах при pH < 1.

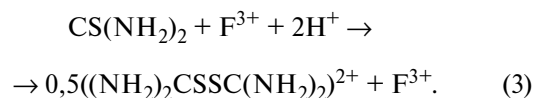
Дальнейшие исследования осуществлялись при концентрации H_2SO_4 0,5 %, так как при этом

можно достичь минимального расхода дорогостоящего реагента растворителя — тиомочевины, несмотря на то, что происходит незначительное снижение извлечения золота.

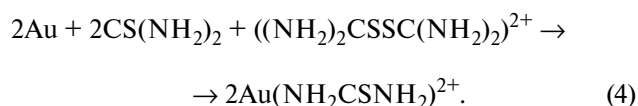
Для изучения влияния различных факторов на степень извлечения золота проведены эксперименты в следующем режиме: Т : Ж = 1 : 3; концентрация H_2SO_4 — 0,5 %; продолжительность кислотной обработки — 1 ч; загрузка активированного угля при сорбционном выщелачивании — 10 г/кг; загрузка тиомочевины варьировалась в интервале от 2 до 6 кг/т, а сульфата железа (III) — от 1 до 12 кг/т.

Установлено, что при минимальной загрузке $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ на уровне 1 кг и Thio около 2 кг извлечение золота не опускается ниже 60 %. Высокая степень извлечения на уровне 80 % достигается при загрузке 4,5 кг/т тиомочевины и 9 кг/т сульфата железа (III). При этом расход Thio составляет 2,84 кг/т, что является приемлемым. Несмотря на полученные результаты, исследования, направленные на снижение расхода тиомочевины, были продолжены.

Известно, что высокий расход тиомочевины объясняется ее разложением до дисульфатформамидина в кислой среде по следующей реакции:



В свою очередь, дисульфатформамидин, являясь сильнейшим окислителем, активно участвует в реакции растворения золота:

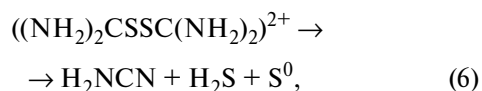
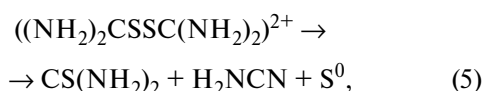


В то же время он не устойчив в кислой среде,

Таблица 5
Влияние концентрации серной кислоты на извлечение золота

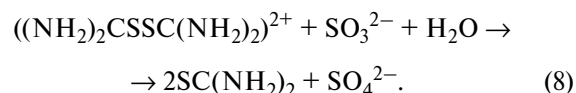
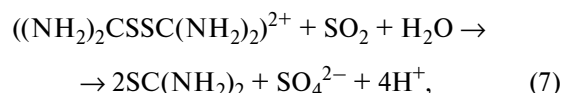
Исх. концентрация H_2SO_4 , %	pH _{исх}	pH _{кон}	Извлечение Au, %	Ост. содержание Thio, % от исходного
0,20	2,40	3,42	42,05	65,91
0,50	1,72	2,10	74,72	53,82
1,00	1,43	1,615	76,72	45,09
2,00	1,215	1,40	75,26	40,26
5,50	0,70	0,71	79,80	33,62
7,00	0,40	0,43	79,80	34,57

следовательно, непрореагировавшая часть разлагается по необратимым реакциям:



с образованием элементарной серы и сероводорода. Элементарная сера, пассивируя поверхность золота, приводит к снижению его извлечения, а сероводород — к формированию нерастворимых соединений золота в виде AuHS_2^{3-} , AuHS и AuS^- [18]. Для восстановления дисульфатформамида до тио-

мочевины предлагается вводить в раствор SO_2 или Na_2SO_4 [25]. Реакции восстановления выглядят следующим образом:



Учитывая изложенное, были проведены исследования при следующих условиях:

— кислотная обработка (концентрация H_2SO_4 — 0,5 %, продолжительность — 1 ч);

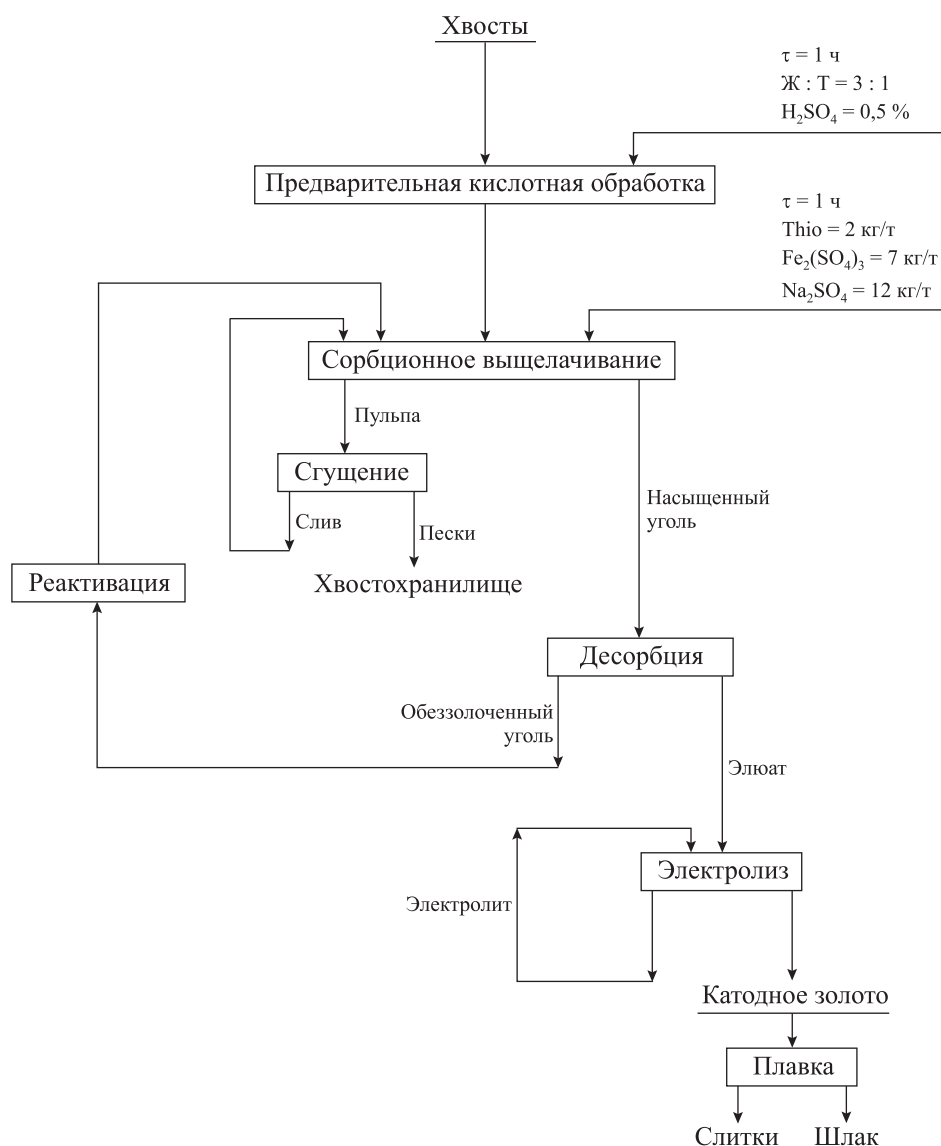


Рис. 5. Принципиальная технологическая схема переработки лежалых отвалов

Таблица 6

Влияние сульфата натрия на степень извлечения золота и расход тиомочевины

Расход, кг/т		Извлечение Au, %
Na ₂ SO ₄	Thio	
4	2,7	81,4
8	1,5	82,7
10	1,1	87,5
12	0,8	88,4
14	0,6	88,5

— сорбционное выщелачивание (загрузки Thio — 4,5 кг/т, Fe₂(SO₄)₃ — 9 кг/т, угля — 10 г/кг, продолжительность — 2 ч).

В качестве восстановителя дисульфатформамидина в процессе сорбционного выщелачивания использован Na₂SO₄. Результаты представлены в табл. 6.

Введение Na₂SO₄ в раствор в процессе сорбционного выщелачивания значительно снижает расход тиомочевины. Кроме того, это положительно сказывается на извлечении золота, которое может достигать 88,4 %, что подтверждает предположение о пассивации поверхности золота элементной серой, образующейся по реакциям (5) и (6). В ходе исследований по определению технологических параметров процесса сорбционного выщелачивания с учетом добавления Na₂SO₄ в раствор установлено, что наиболее оптимальными нагрузками компонентов являются 2 кг/т тиомочевины, 7 кг/т сульфата железа (III) и 12 кг/т сульфата натрия. Степень извлечения золота при этом не менялась.

По результатам исследования была предложена принципиальная технологическая схема переработки золотосодержащего отвала, которая включает в себя предварительную кислотную обработку и сорбционное тиомочевинное выщелачивание (см. рис. 5). Вовлечение в переработку данного сырья предлагается осуществлять на базе СП «Зарафшон», имеющего незагруженный технологический цикл по линии сорбционного выщелачивания.

Заключение

Сравнительными исследованиями прямого и сорбционного тиомочевинного выщелачивания установлено, что присутствующие в руде глинистые минералы отрицательно влияют на степень извлечения золота. Экспериментально показана

возможность достижения высоких показателей извлечения золота при применении сорбционного тиомочевинного выщелачивания.

С целью снижения расхода тиомочевины проведены эксперименты по ее дробной подаче в процессе выщелачивания и введению предварительной кислотной обработки пульпы. Установлено, что такая обработка в течение 1 ч при концентрации кислоты (H₂SO₄) на уровне 0,5 % приводит к снижению расхода тиомочевины. Значительное влияние как на извлечение золота, так и на расход тиомочевины оказывает введение в процесс сорбционного выщелачивания сульфата натрия.

Изучение зависимости извлечения золота от загрузки реагентов показало, что наиболее высокие показатели достигаются при загрузке тиомочевины на уровне 2 кг/т, сульфата железа (III) — 7 кг/т и сульфата натрия — 12 кг/т. При этом расход тиомочевины составляет 0,8 кг/т, а извлечение золота — порядка 89 %.

Литература/References

1. Панченко А.Ф., Лодейщиков В.В., Хмельницкая О.Д. Изучение нецианистых растворителей золота и серебра. *Цвет. металлы*. 2001. No. 5. С. 17—20.
Panchenko A.F., Lodeishnikov V.V., Hmelnickaya O.D. Study of non-cyanic solvents of gold and silver. *Tsvetnye metall*. 2001. No. 5. P. 17—20 (In Russ.).
2. Михайлов А.Г., Харитонов М.Ю., Вахлаев И.И., Свиридова М.Л. Выщелачивание золота и цветных металлов нецианистыми растворителями. *Успехи современного естествознания*. 2016. No. 7. С. 132—136.
Mikhailov A.G., Kharitonov M.Yu., Vashlaev I.I., Sviridov M.L. Leaching of gold and non-ferrous metals with non-cyanic solvents. *Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya*. 2016. No. 7. P. 132—136 (In Russ.).
3. Зинченко З.А., Тюмин И.А. Исследования по извлечению золота из хвостов флотации руды нижних горизонтов Джиджихруского месторождения тиомочевинной. *Докл. АН Республики Таджикистан*. 2013. Т. 56. No. 10. С. 796—799.
Zinchenko Z.A., Tyumin I.A. Studies on the extraction of gold from the flotation tailings of the ore of the lower horizons of the Dzhdzhikrut deposit with thiourea. *Doklady Akademii nauk Respubliki Tadzhikistan*. 2013. Vol. 56. No. 10. P. 796—799 (In Russ.).
4. Li H., Eksteen E., Oraby E. Hydrometallurgical recovery of metals from waste printed circuit boards (WPCBs): Current status and perspectives — A review. *Res., Conserv. Recycl.* 2018. Vol. 139. P. 122—139.
5. Zhang H., Ritchie I.M., La Brooy S.R. The adsorption of gold thiourea complex onto activated carbon. *Hydrometallurgy*. 2004. Vol. 72. No. 3-4. P. 291—301.
6. Li Jing-ying, Xiu-li X., Wen-quan L. Thiourea leaching gold and silver from the printed circuit boards of waste

- mobile phones. *Waste Management*. 2012. Vol. 32. Iss. 6. P. 1209–1212.
7. Yujie G., Xue G., Haiyan W. A novel bio-oxidation and two-step thiourea leaching method applied to a refractory gold concentrate. *Hydrometallurgy*. 2017. Vol. 171. No. 4. P. 213–221.
 8. Джунушалиева Т.Ш., Борбиева Д.Б. Тиокарбамидное выщелачивание золота из упорных медно-золотых руд месторождения Долпран. *Изв. Кыргызского гос. техн. ун-та им. И. Раззакова*. 2015. No. 3(36). С. 240–243.
Dzhunushalieva T.Sh., Borbieva D.B. The method of the thiocarbamide gold extraction from the refractory copper-gold ores of the Dolpran deposit. *Izv. Kirgizskogo gos. texn. univ.* 2015. No. 3(36). P. 240–243 (In Russ.).
 9. Jinshan Li, Jan D. M. Reaction kinetics of gold dissolution in acid thiourea solution using ferric sulfate as oxidant. *Hydrometallurgy*. 2007. Vol. 89. No. 3–4. P. 279–288.
 10. Гронь В.А., Коростовенко В.В., Капличенко Н.М., Галайко А.В. Изучение перспективных и экологически безопасных растворителей благородных металлов при переработке труднообогатимого сырья. *Международ. журн. экспериментального образования*. 2013. No. 10. С. 326–329.
Gron V.A., Korostovenko V.V., Kaplichenko N.M., Galajko A.V. Study of prospective and environmentally safe solvent of precious metals for processing of refractory raw material. *Mezhdunarodnii zhurnal eksperimentalnogo obrazovaniya*. 2013. No. 10. P. 326–329 (In Russ.).
 11. Örgül S. Atalay Ü. Gold Extraction from kaymaz gold ore by thiourea leaching. *Devel. Miner. Proces.* 2000. Vol. 13. No. 6. P. 22–28.
 12. Эрдэнэчимэг Д., Дорж Д., Энхтуяа Д. Некоторые закономерности процесса тиокарбамидного растворения золота. *Вестн. Бурятского гос. ун-та. Химия. Физика*. 2010. No. 3. С. 52–56.
Erdenechimeg D., Dorzh D., Enxtuyaa D. Some regularity of thiocarbamide gold dissolution process. *Vestnik Buryatskogo gos. univ. Khimiya. Fizika*. 2010. No. 3. P. 52–56 (In Russ.).
 13. Whitehead J.A., Zhang J., McCluskey A., Lawrance G.A. Comparative leaching of a sulfidic gold ore in ionic liquid and aqueous acid with thiourea and halides using Fe(III) or HSO⁵⁻ oxidant. *Hydrometallurgy*. 2009. Vol. 98. No. 3–4. P. 276–280.
 14. Tanriverdi M., Mordoğan H., İpekoğlu Ü. Leaching of Ovacık gold ore with cyanide, thiourea and thiosulphate. *Miner. Eng.* 2005. Vol. 18. No. 3. P. 363–365.
 15. Меретуков М.А., Санакулов К.С., Зимин А.В., Арустамян М.А. Золото: химия для металлургов и обогащателей. М.: Изд. дом «Руда и Металлы», 2014.
Meretukov M.A., Sanakulov K.S., Zimin A.V., Arustamyan M.A. Gold: Chemistry for metallurgists and engineers. Moscow: Ruda i Metally, 2014 (In Russ.).
 16. Murthy D.S., Vinod K., Rao K.V. Extraction of gold from an Indian low-grade refractory gold ore through physical beneficiation and thiourea leaching. *Hydrometallurgy*. 2003. Vol. 68. No. 1–3. P. 125–130.
 17. Gönen N. Leaching of finely disseminated gold ore with cyanide and thiourea solutions. *Hydrometallurgy*. 2003. Vol. 69. No. 1–3. P. 169–176.
 18. Лодейщиков В.В. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд. Иркутск: ОАО «Иргиредмет», 1999. Т. 2.
Lodeishchikov V.V. Technology of extraction of gold and silver from persistent ores. Irkutsk: JSC «Irgiredmet», 1999. Vol. 2 (In Russ.).
 19. Xiyun Yang, Michael S. Moats, Jan D. Miller. The interaction of thiourea and formamidine disulfide in the dissolution of gold in sulfuric acid solutions. *Miner. Eng.* 2010. Vol. 23. No. 9. P. 698–704.
 20. Бобоев И.Р., Бобозода Ш., Стрижко Л.С. Разработка технологической схемы переработки упорных золотосодержащих флотоконцентратов автоклавным окислением. *Металлург*. 2017. No. 10. С. 67–71.
Boboev I.R., Bobozoda Sh., Strizhko L.S. Development of a production scheme for processing rebellious gold-containing flotation concentrates by autoclave oxidation. *Metallurgist*. 2018. Vol. 61. No. 9–10. P. 899–904.
 21. Бобозода Ш., Бобоев И.Р., Стрижко Л.С. Извлечение золота и меди из флотоконцентратов Тарорского месторождения автоклавным окислением. *Физ.-техн. проблемы разработки полезных ископаемых*. 2017. No. 2. С. 154–159.
Bobozoda Sh., Boboev I.R., Strizhko L.S. Gold and copper recovery from flotation of Tarror deposit by autoclave leaching. *J. Mining Sci.* 2017. Vol. 53. No. 2. P. 352–357.
 22. Стрижко Л.С., Бобоев И.Р., Гурин К.К., Рабиев Ф.Б. Разработка гидрометаллургической технологии переработки окисленной золотосодержащей руды Тарорского месторождения. *Цвет. металлы*. 2013. No. 4 (844). С. 46–49.
Strizhko L.S., Boboev I.R., Gurin K.K., Rabiev F.B. Development of hydrometallurgical processing technology for the oxidized gold-containing ore from Taror deposit. *Tsvet. metally*. 2013. No. 4(844). P. 46–49 (In Russ.).
 23. Радомская В.И., Лосева О.В., Радомский С.М. Применение тиомочевина для концентрирования золота из вторичного сырья. *Вестн. ДВО РАН*. 2004. No. 1. С. 80–86.
Radomskaya V.I., Loseva O.V., Radomsky S.M. Application of thiourea for concentration of gold from the secondary raw material. *Vestnik DVO RAN*. 2004. No. 1. P. 80–86 (In Russ.).
 24. Иванников С.И., Эпов Д.Г., Крысенко Г.Ф. Комплексный подход к извлечению золота из техногенных объектов золотодобычи Дальнего Востока России. URL: <http://onznnews.wdcb.ru/publications/v05/2013NZ000115/2013NZ000115.pdf>. (дата обращения: 11.01.2013).
Ivannikov S.I., Epov D.G., Krisenko G.F. Comprehensive approach to recovery of gold from technogenic objects of Russian Far East. URL: <http://onznnews.wdcb.ru/publications/v05/2013NZ000115/2013NZ000115.pdf>. (accessed: 11.01.2013) (In Russ.).
 25. Ardiwilaga S. Effects of cysteine and oxygen on recovery of cemented gold from leach liquors in a thiourea system. *Miner. Eng.* 1999. Vol. 12. No. 6. P. 645–653.