

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЗОЛОТА ИЗ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ОКИСЛЕНИЕМ УГЛИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Шумилова Л.В., Размахнин К.К., Хатькова А.Н.

ФГБУН Читинский филиал Института горного дела им. Н. А. Чинакала СО РАН
Чита, Россия

shumilovalv@mail.ru

В соответствии с реализуемой государственной политикой инновационного пути развития России и ужесточением требований к внедрению наилучших доступных технологий, обеспечивающих возможность компромиссного сосуществования двух систем: человек-природа, человек-технологии [1], возникает необходимость разработки экологощадящих способов выщелачивания золота. Поэтому поиск заменителя агрессивного цианида на малотоксичные растворители [2] с использованием методов интенсификации процесса с целью полноты извлечения благородного металла, является актуальной научной задачей [3-5].

Минеральное сырьё, как природное, так и техногенное, содержащее рассеянное углеродистое вещество (РУВ) в количестве от 1 до 5 % (упорные углистые руды), в соответствии с классификацией Лодейщикова В.В., относящееся к технологическому типу «Г», представляет наибольший интерес для технологов [6].

Объекты исследований – лежалые огарки обжига сульфидной золотосодержащей руды с включениями рассеянного углеродистого вещества, полученные на мышьяковистом заводе, и лежалые сульфидные флотационные хвосты золотоизвлекательной фабрики (золотодобывающая компания Highland Gold, Дарасунский рудник, Забайкальский край).

Предмет исследований – бесцианидные технологии выщелачивания золота с применением процессов интенсификации.

Цель работы – разработать экологощадящие технологии извлечения золота из упорного минерального сырья.

Проведены исследования обогатимости на двух малых лабораторных пробах массой по 2,0 кг (лежалые огарки и сульфидные флотационные хвосты).

Изучение вещественного состава осуществлялось с использованием следующих методов: ситовой анализ, спектральный, атомно-абсорбционный, фазовый, рентгено-фазовый, рН – метрия, пробирный анализ и другие. При проведении экспериментальных исследований эффективность выщелачивания оценивалась по показателю извлечения золота в раствор или твердого остатка на основе результатов элементного и фазового анализа, контроля измерения массы твердой фазы.

Разработана комбинированная технология окисления рассеянного углеродистого вещества и тиокарбамидного выщелачивания золота из лежалых сульфидных огарков при атмосферном давлении и температуре 20°C (рисунок 1).

Изучен химический и гранулометрический составы золотосодержащих огарков. Лежалые огарки, хранившихся на

промплощадке рудника на протяжении 50 лет в регионе с резкоконтинентальным климатом и большим среднегодовым перепадом температур, были подвержены гипергенному преобразованию и сформировали сульфидно-сульфатные парагенезисы. В результате естественной дезинтеграции, огарки крупностью + 12,5 мм значительно разрушились, по-

этому фракция крупности продуктов обжига от - 2,00 до - 0,075 мм составила 81,66%. Химический состав огарков (эмиссионно-спектральный анализ): Au = 6,54 г/т; Ag = 36,1 г/т; Сорг.= 2,5 %; Собщ.=3,58 %; Sсульфидн.= 0,9 %; Сорг.= 2,5 %; As= 0,815 %; Fe=12,84 %; Sb = 0,03 %.

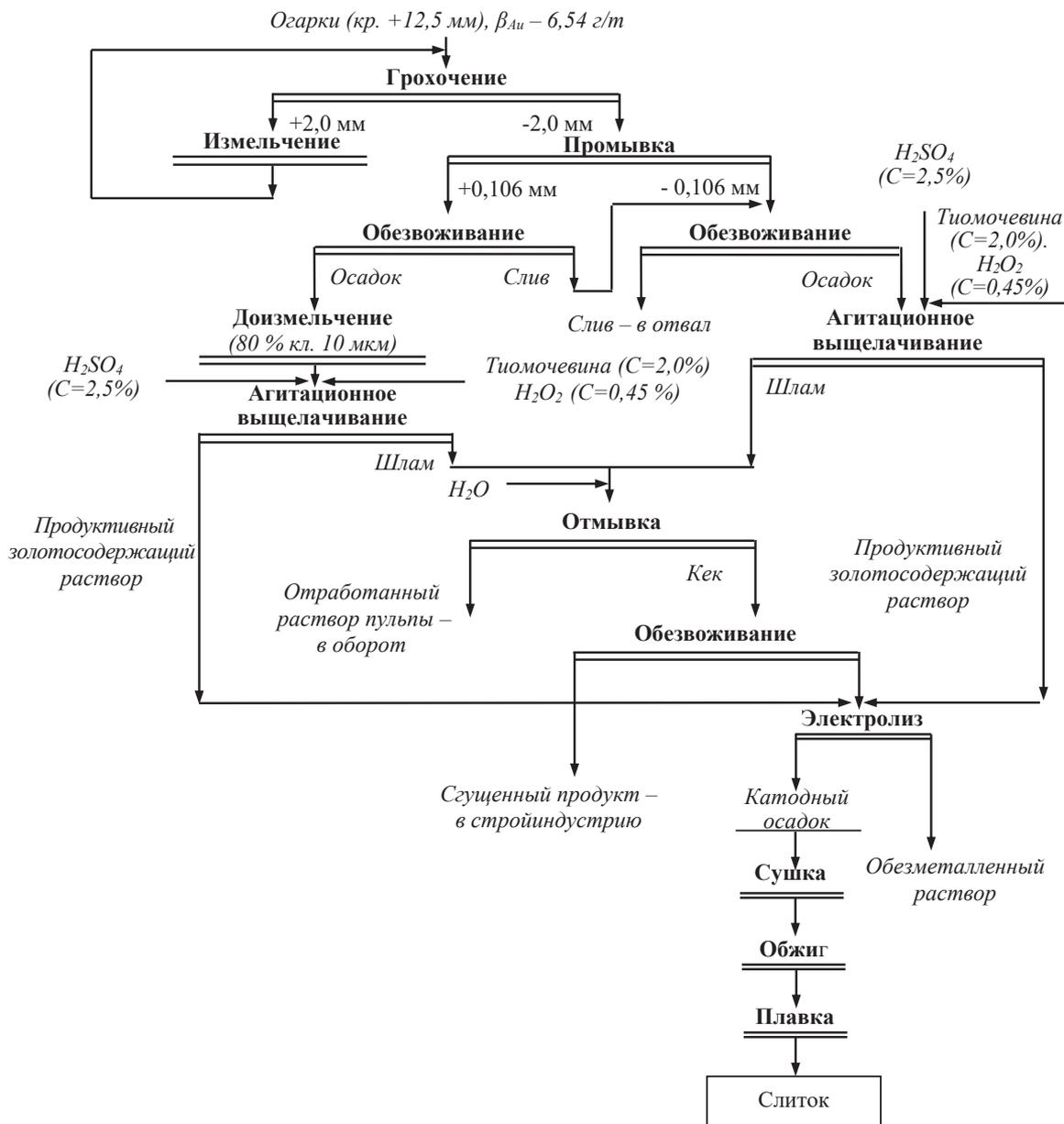
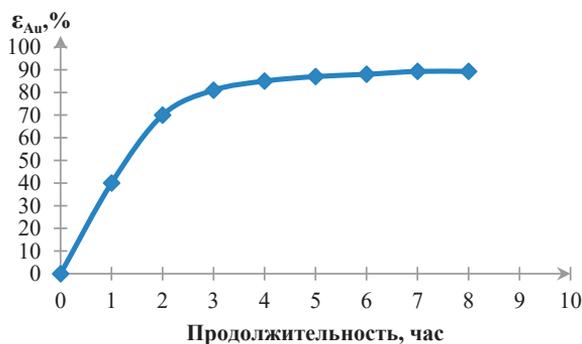
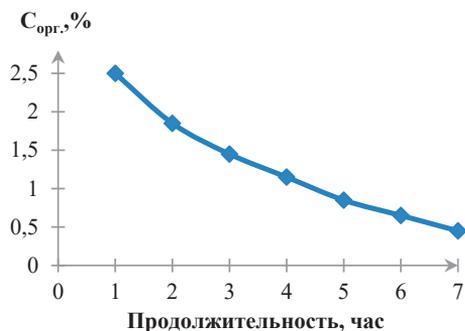


Рисунок 1– Технологическая схема тиокарбамидного выщелачивания золота из лежалых сульфидных огарков



а)



б)

Рисунок 2. – Влияние продолжительности процесса тиокарбамидного выщелачивания на извлечение золота в раствор тиомочевины (а) и концентрацию органического углерода в твердой фазе (б)

Выбор подготовительных процессов (грохочение, измельчение, промывка, обезвоживание, доизмельчение) определялся, исходя из необходимости сокращения крупности огарков до оптимального значения, снижения вязкости пульпы и удаления глины, повышения эффективности процессов последующего выщелачивания. Подрешетный продукт грохочения – 2,0 мм состоял из минеральных частиц, пригодных для выщелачивания (класс крупности – 0,106 мм) и не раскрытых сульфидных минералов с инкапсулированным золотом в конгломерации с глинистыми частицами (класс крупности + 0,106 мм). Огарки крупностью +0,106 мм промывали и обезвоживали, а затем измельчали до 80 % класса 106 мкм.

РУВ инициировало прег-роббинг первого типа: значение углеродного прег-роббинг (PRI), определяемое индексом PRI-теста составило 2,5, что обуславливает необходимость подавления его сорбционной активности. В качестве альтернативного растворителя золота вместо цианида принят нетоксичный реагент – тиокарбамид (CS(NH₂)₂, тиомочевина), который имеет перспективы применения на горных предприятиях. В процессе выщелачивания тиокарбамид

переводит металлическое золото в ионное состояние в виде положительно заряженного тиокарбамидного комплекса Au[CS(NH₂)₂]²⁺ без его окисления в кислой среде (рН=2-4).

Экспериментальным путём определялось влияние следующих технологических параметров в определённом диапазоне значений на извлечение золота: концентрация тиомочевины (от 0,25 до 3,0%); концентрация серной кислоты (от 0,5% до 3,0 %); отношение Т:Ж (от 1:0,5 до 1:3); концентрация перекиси водорода (от 0,1 до 0,6 %). Изучена кинетика процесса тиокарбамидного выщелачивания (рисунок 2 а). Установлены зависимости концентрации органического углерода в твердой фазе (рисунок 2 б) и концентрации тиомочевины в растворе от продолжительности процесса тиокарбамидного выщелачивания.

Установлены оптимальные технологические параметры тиокарбамидного выщелачивания: продолжительность процесса – 7 ч.; концентрация тиомочевины – 2,0 %; концентрация серной кислоты – 2,5 %; соотношение Т:Ж = 1:2; концентрация перекиси водорода – 0,45 %. Результат нового технологического решения – получение высоких показателей извлечения золота на уров-



Рисунок 3. – Технологическая схема тиокарбамидного выщелачивания золота из лежалых сульфидных флотационных хвостов

не 89,66% за счёт интенсифицирующих факторов: физических – механическое перемешивание пульпы в чане посредством сдвоенных гидродинамических импеллеров; химических – добавка эффективного окислителя (перекиси водорода). Значение показателя извлечения золота адекватно показателю цианидного выщелачивания с применением аналогичных методов интенсификации.

Следует отметить, что при тиокарбамидном выщелачивании исключена необходимость в обезвреживании промышленных стоков и отвалов. Сгущенный продукт обезвреживания после отмывки от тиомочевины можно использовать в стройиндустрии.

Изучен вещественный состав лежалых флотационных хвостов ЗИФ. Результаты количественного минералогического анализа показали наличие пирита, арсенопирита, магнетита, халькопирита, ильменита и др. Содержа-

ние кварца и полевого шпата достигает значений 48,75%. Полуколичественным спектральным анализом установлено присутствие в хвостах железа 10-15%, мышьяка 0,15%, свинца 0,01%, цинка 0,01%, олова 0,0001 %, меди 0,015% и др. элементов. Методом HRTEM-изображения установлено, что частицы золота входит в состав кристаллической решётки минералов - носителей.

На лазерном анализаторе частиц «Микросайзер 201А» изучен гранулометрический состав техногенного сырья. Установлено, что 74,37 % фракции хвостов представлены классом минус 0,074 мм, из которых по технологии, применимой на действующем предприятии, золото не извлекалось и представляло собой технологические потери. Электронная микроскопия позволила определять размер частиц инкапсулированного золота в сульфидных минералах, который достигает 10 мкм. Это обусла-

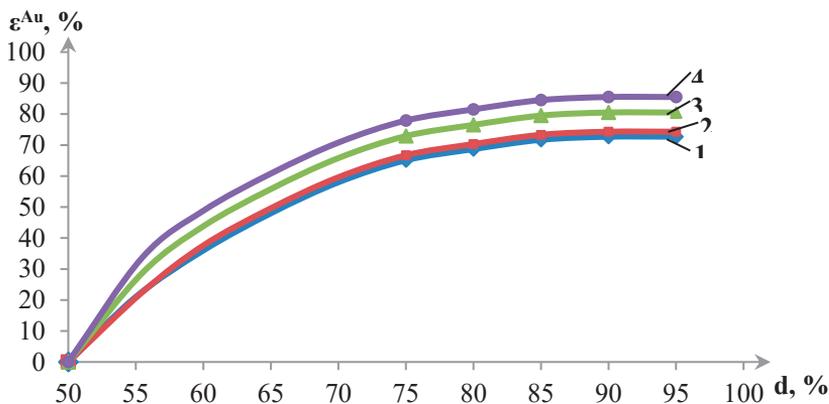


Рисунок 4. – Зависимость извлечения золота от содержания класса минус 10 мкм (d) при использовании интенсифицирующих факторов:

- 1 – сверхтонкое измельчение, нагрев пульпы, механическое перемешивание, озон;
- 2 – выщелачивающий реагент тиомочевина + H₂SO₄, механическое перемешивание;
- 3 – выщелачивающие реагенты тиомочевина + глицин + H₂SO₄, механическое перемешивание;
- 4 – выщелачивающие реагенты тиомочевина + глицин + H₂SO₄, механическое перемешивание, перекись водорода

вливает необходимость применения сверхтонкого измельчения техногенного сырья.

Разработана технология переработки техногенных отходов на основе применения нетоксичных растворителей золота (тиокарбамид и глицин) и комбинирования сверхтонкого измельчения лежалых сульфидных хвостов и окислительного выщелачивания при атмосферном давлении – технологию Альбион (Albion Process).

Дезинтеграция тонких частиц сульфидов при сверхтонком измельчении в планетарной мельнице до тонины помола 85 % кл. – 10 мкм способствует увеличению площади поверхности сульфидов и уменьшению её пассивации продуктами выщелачивания на основе серы, деформации кристаллической решётки арсенопирита, пирита, магнетита, халькопирита и образованию дефектов в виде макро-, микро- и нанопор, которые выполняют роль нанореакторов, возрастая глубины выщелачивания.

Количество дефектов на сульфидных минералах увеличивается на несколько порядков по сравнению с материалом до измельчения.

При двухстадиальном выщелачивании применяются дополнительные методы интенсификации: физические – механическое перемешивание, термическое воздействие; химические – аэрация озоном, добавка перекиси водорода.

Технологическая схема тиокарбамидного выщелачивания золота из лежалых сульфидных флотационных хвостов представлена на рисунке 3.

Результаты экспериментальных исследований влияния способов интенсификации и новой комплексобразующей системы, состоящей из тиомочевины и глицина (аминокислоты) на извлечение золота в процессе тиокарбамидного выщелачивания представлены на рисунке 4.

Извлечение золота на I стадии выщелачивания составило 72,7%. Комбинация методов интенсификации процес-

сов окисления сульфидных минералов при двухстадиальном выщелачивании золота из техногенного сырья, позволила получить сквозное извлечение золота 85,5 %, что в 3,87 раза больше по сравнению с аналогом классического цианидного выщелачивания ($\epsilon_{Au} = 22,1\%$).

Выводы

Разработанные экологоэкономические технологии переработки отходов горной золотодобывающей компании с применением нетоксичных растворителей золота (тиомочевина, глицин), приме-

нение физических методов интенсификации процессов выщелачивания и сильных окислителей (озон, перекись водорода), позволят не только увеличить выпуск драгоценного металла и пополнить золотовалютные резервы страны, но и оптимизировать взаимодействие (коэволюцию) природной (человек-природа) и техногенной (человек-технологии) систем и обеспечить возможность их компромиссного сосуществования.

Список литературы

- 1 Абрамов Б. Н. Оценка токсичности хвостохранилищ рудных месторождений Забайкальского края // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2021. – № 11. – С. 136–145. DOI: 10.25018/0236_1493_2021_11_0_136.
- 2 Плаксин И.Н. Металлургия благородных металлов. М.: Metallurgizdat, 1958. С. 323–326.
- 3 Секисов А. Г, Лавров А. Ю., Рассказова А. В. Фотохимические и электрохимические процессы в геотехнологии. Чита: ЗабГУ, 2019. 306 с.
- 4 Чантурия В.А., Самусев А. Л., Миненко В. Г. [Интенсификация химико-электрохимического выщелачивания золота из упорного минерального сырья](#) // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2020. – № 5. – С. 154-164. DOI:10.15372/FTPPI20200518.
- 5 Шумилова Л. В., Хатькова А. Н., Размахнин К. К., Простакишин М. Ф. Извлечение золота и серебра из шихты отходов горных предприятий // Вестник Забайкальского государственного университета. 2023. Т. 29, № 2. С. 79–90. DOI: 10.2109/2227-9245-2023-29-2-79-90.
- 6 Лодейщиков В.В., Панченко А.Ф., Хмельникацкая О.Д. Тиокарбамидное выщелачивание золотых и серебряных руд. Гидрометаллургия золота. М.: Наука, 1980. С. 26–35.

EXTRACTION OF GOLD FROM TECHNOGENIC RAW MATERIALS WITH PRELIMINARY OXIDATION OF CARBONACEOUS SUBSTANCES

Shumilova L.V., Razmakhnin K.K., Khatkova A.N.

FSBUN Chita Branch of the Institute of Mining named after N. A. Chinakala SB RAS
Chita, Russia

shumilovalv@mail.ru

In accordance with the state policy of the innovative development path of Russia and the tightening of requirements for the introduction of the best available technologies that ensure the possibility of compromise coexistence of two systems: human nature, human technology [1], it becomes necessary to develop environmentally friendly methods for leaching gold. Therefore, the search for a substitute of aggressive cyanide for low-toxic solvents [2] using the intensification methods of the process in order to fully extract the noble metal is an urgent scientific task [3-5].

Mineral raw materials, both natural and technogenic, containing scattered carbonaceous substance (RVC) in the amount of 1 to 5% (hard coal ores), in accordance with the classification of V.V. Lodeishchikov, belonging to the technological type «G», are of greatest interest to technologists [6].

The objects of research are recumbent cinders of calcination of sulfide gold-bearing ore with inclusions of dispersed carbonaceous matter, obtained at an arsenic plant, and recumbent sulfide flotation tails of a gold recovery plant (gold mining company Highland Gold, Darasun mine, Trans-Baikal Territory).

The subject of research is cyanide-free technologies of gold leaching using the processes intensification. The purpose of the work is to develop environmental technologies

for extracting gold from stubborn mineral raw materials. Enrichment studies were carried out on two small laboratory samples weighing 2.0 kg each (recumbent cinders and sulfide flotation tailings).

The study of the material composition was carried out using the following methods: sieve analysis, spectral, atomic absorption, phase, X-ray phase, pH - metry, assay analysis and others. During experimental studies, the leaching efficiency was evaluated by the recovery of gold into solution or solid residue based on the results of elemental and phase analysis, control of the measurement of the mass of the solid phase.

A combined technology of oxidation of dispersed carbonaceous matter and thiocarbamide leaching of gold from stale sulfide stubs at atmospheric pressure and temperature of 20 °C has been developed (Figure 1).

The chemical and granulometric compositions of gold-containing cinders have been studied. Stale stubs stored at the mine's industrial site for 50 years in a region with a sharply continental climate and a large average annual temperature difference were subject to hypergenic transformation and formed sulfide-sulfate paragenesis. As a result of natural disintegration, the cinder size of + 12.5 mm was significantly destroyed, so the fraction of the size of the firing products from - 2.00 to - 0.075 mm was 81.66%. Chemical composition of the

cinder (emission-spectral analysis): $A_i = 6.54$ g/t; $Ag = 36.1$ g/t; $Sorg. = 2.5\%$; Total. = 3.58 %; $Sulfidn. = 0.9\%$; $Sorg. = 2.5\%$; $As = 0.815\%$; $Fe = 12.84$ %; $Sb = 0.03$ %.

The choice of preparatory processes (screening, grinding, washing, dewatering, re-grinding) was determined based on the need to reduce the size of the cinder to the optimal value, reduce the viscosity of the

pulp and clay remove, and increase the efficiency of subsequent leaching processes.

The sublattice screening product - 2.0 mm consisted of mineral particles suitable for leaching (size class - 0.106 mm) and undiscovered sulfide minerals with encapsulated gold in conglomeration with clay particles (size class + 0.106 mm). The stubs with a size of +0.106 mm were washed

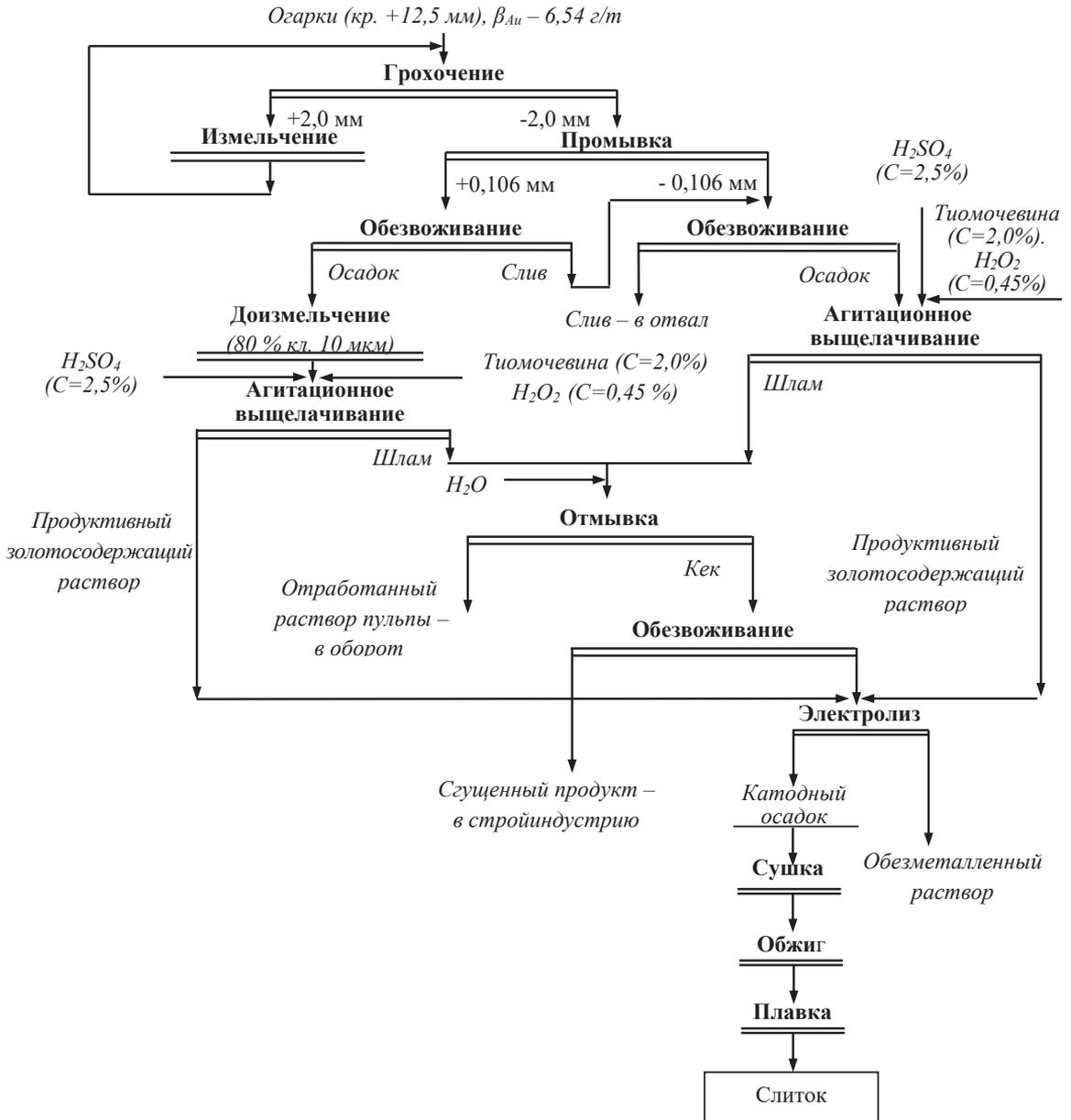
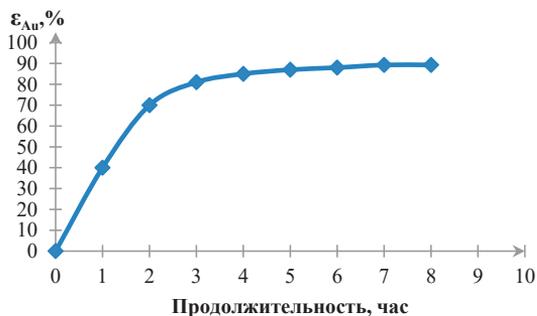
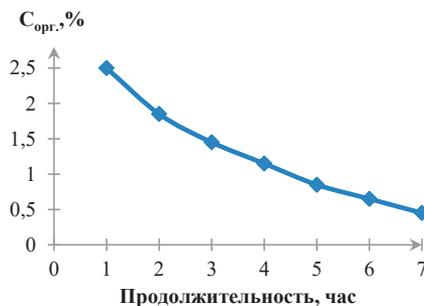


Figure 1 – Technological scheme of thiocarbamide leaching of gold from stale sulfide ores



a)



b)

Figure 2. – Effect of the duration of the thiocarbamide leaching process on the extraction of gold into a thiourea solution (a) and the concentration of organic carbon in the solid phase (b)

and dehydrated, and then crushed to 80% of the class 106 microns.

DCM initiated preg-robbing of the first type: the value of carbon preg-robbing (PRI), determined by the index of the PRI test, was 2.5, which necessitates the suppression of its sorption activity. A non-toxic reagent, thiocarbamide ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, thiourea), has been adopted as an alternative solvent for gold instead of cyanide, which has prospects for use in mining enterprises. During the leaching process, thiocarbamide converts metallic gold to the ionic state in the form of a positively charged thiocarbamide complex $\text{Au}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]^{2+}$ without its oxidation in an acidic medium ($\text{pH}=2-4$). The influence of the following technological parameters in a certain range of values on gold extraction was determined experimentally: the concentration of thiourea (from 0.25 to 3.0 %); the concentration of sulfuric acid (from 0.5% to 3.0%); the ratio T:W (from 1:0.5 to 1:3); the concentration of hydrogen peroxide (from 0.1 to 0.6 %). The kinetics of the thiocarbamide leaching process has been studied (Figure 2a). The dependences of the concentration of organic carbon in the solid phase (Figure 2b) and the concentration of thiourea in solution on the duration of the thiocarbamide leaching process are established.

The leaching process was characterized by a high rate of dissolution of gold, improvement of technological indicators of extraction of precious metal by combining separate stages of leaching along two technological branches separately for fractions of size + 0.106 mm and - 0.106 mm.

Optimal technological parameters of thiocarbamide leaching have been established: the duration of the process is 7 hours; the concentration of thiourea is 2.0%; the concentration of sulfuric acid is 2.5%; the ratio T: W = 1:2; the concentration of hydrogen peroxide is 0.45%. The result of the new technological solution is to obtain high gold recovery rates at the level of 89.66% due to intensifying factors: physical – mechanical mixing of the pulp in the vat by means of twin hydrodynamic impellers; chemical – the addition of an effective oxidizer (hydrogen peroxide). The value of the ash recovery index is adequate to the cyanide leaching indicator using similar intensification methods.

It should be noted that with thiocarbamide leaching, the need for neutralization of industrial effluents and dumps is eliminated. The condensed dehydration product after washing from thiourea can be used in the construction industry.

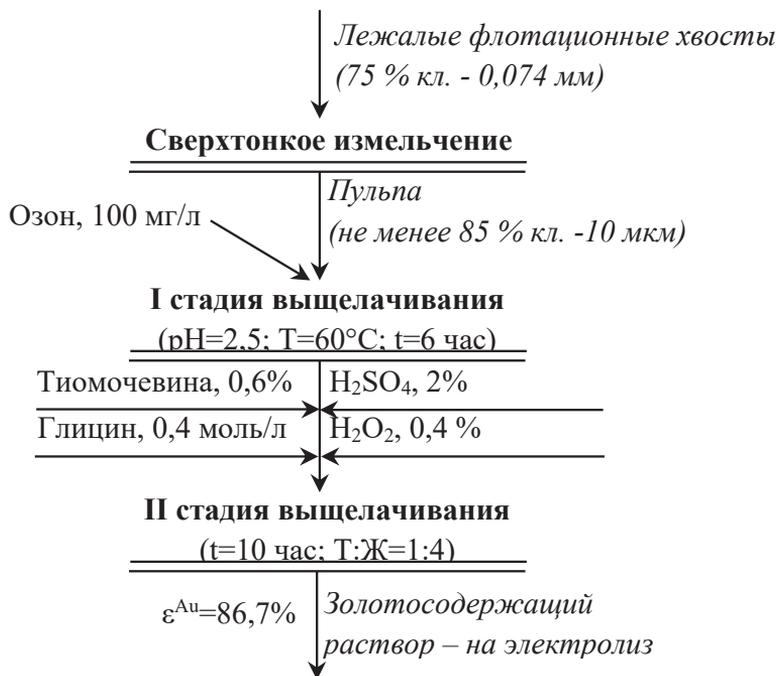


Figure 3. – Technological scheme of thiocarbamide leaching of gold from stale sulfide flotation tailings

The material composition of the stale flotation tails of the GRP has been studied. The results of quantitative mineralogical analysis showed the presence of pyrite, arsenopyrite, magnetite, chalcopyrite, ilmenite, etc. The content of quartz and feldspar reaches values of 48.75%. Semi-quantitative spectral analysis revealed the presence of 10-15% iron, 0.15% arsenic, 0.01% lead, 0.01% zinc, 0.0001% tin, 0.015% copper and other elements in the tails. By the method of HTEM imaging, it was found that gold particles are part of the crystal lattice of carrier minerals.

The granulometric composition of technogenic raw materials was studied using the Microsizer 201A laser particle analyzer. It was found that 74.37% of the tailings fraction is represented by a minus 0.074 mm class, from which, according to the technology applicable at the operating enterprise, gold was not extracted and represented technological losses. Electron

microscopy made it possible to determine the particle size of encapsulated gold in sulfide minerals, which reaches 10 microns. This necessitates the use of ultra-fine grinding of technogenic raw materials. A technology for processing man-made waste based on the use of non-toxic gold solvents (thiocarbamide and glycine) and a combination of ultrafine grinding of stale sulfide tailings and oxidative leaching at atmospheric pressure - Albion Process technology has been developed.

The disintegration of fine particles of sulfides during ultrafine grinding in a planetary mill to a grinding fineness of 85% cl. - 10 microns contributes to an increase in the surface area of sulfides and a decrease in its passivation by sulfur-based leaching products, deformation of the crystal lattice of arsenopyrite, pyrite, magnetite, chalcopyrite and the formation of defects in the form of macro-, micro- and nanopores, which serve as nanoreactors, increasing the

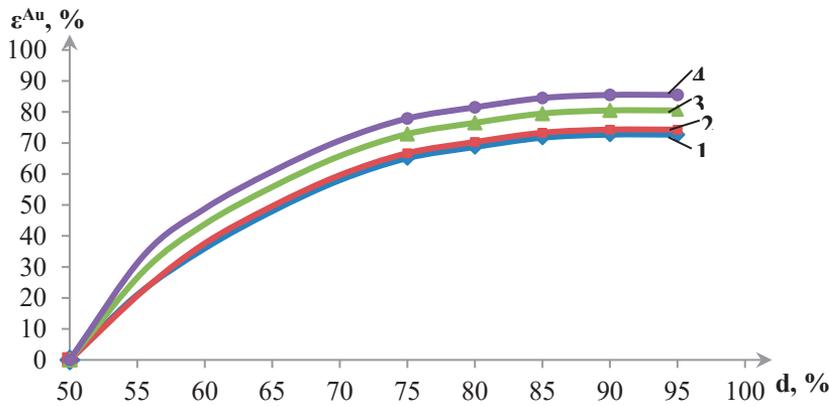


Figure 4. – Dependence of gold extraction on the content of class minus 10 microns (d) when using intensifying factors:

- 1 – ultrafine grinding, pulp heating, mechanical stirring, ozone;
- 2 – thiourea + H₂SO₄ leaching reagent, mechanical stirring;
- 3 – thiourea + glycine + H₂SO₄ leaching reagents, mechanical stirring;
- 4 – leaching reagents thiourea + glycine + H₂SO₄, mechanical stirring, hydrogen peroxide

depth of leaching. The number of defects on sulfide minerals increases by several orders of magnitude compared to the material before grinding. In two-stage leaching, additional intensification methods are used: physical – mechanical mixing, thermal action; chemical - ozone aeration, addition of hydrogen peroxide. The technological scheme of thiocarbamide leaching of gold from stale sulfide flotation tailings is shown in Figure 3.

The results of experimental studies of the effect of intensification methods and a new complexing system consisting of thiourea and glycine (amino acid) on the extraction of gold during thiocarbamide leaching are shown in Figure 4. Gold recovery at the first stage of leaching was 72.7%. A combination of methods for intensifying the oxidation of sulfide minerals during two-stage leaching

of gold from man-made raw materials, allowed to obtain a through extraction of 85.5% gold, which is 3.87 times more than the analogue of classical cyanide leaching (eAu = 22.1%).

Conclusions.

The developed environmentally-friendly technologies for the gold mining company waste processing with using the non-toxic gold solvents (thiourea, glycine), using the physical methods of intensify the leaching processes and strong oxidants (ozone, hydrogen peroxide), will not only increase the output of precious metal and replenish the country's gold and foreign exchange reserves, but also optimize the interaction (coevolution) of natural (human-nature) and technogenic (human-technology) systems and to ensure the possibility of their compromise coexistence.

References

- 1 Abramov B. N. Assessment of the toxicity of tailings dumps of ore deposits of the Trans-Baikal Territory // Mining information and analytical bulletin. – 2021. – No. 11. – pp. 136-145. DOI: 10.25018/0236_1493_2021_11_0_136.
- 2 Plaksin I.N. Metallurgy of precious metals. M.: Metallurgizdat, 1958. pp. 323-326.
- 3 Sekisov A. G., Lavrov A. Yu., Rasskazova A.V. Photochemical and electrochemical processes in geotechnology. Chita: ZabGU, 2019. 306 p.
- 4 Chanturia V.A., Samusev A. L., Minenko V. G. Intensification of chemical-electrochemical leaching of gold from stubborn mineral raw materials // Physico-technical problems of mineral development. – 2020. – No. 5. – pp. 154-164. DOI:10.15372/FTPRPI20200518.
- 5 Shumilova L. V., Khatkova A. N., Razmakhnin K. K., Prostakishin M. F. Extraction of gold and silver from the waste charge of mining enterprises // Bulletin of the Trans-Baikal State University. 2023. Vol. 29, No. 2. pp. 79-90. DOI: 10.2109/2227-9245-2023-29-2-79-90.
- 6 Lodeishchikov V.V., Panchenko A.F., Khmelnikatskaya O.D. Thiocarbamide leaching of gold and silver ores. Hydrometallurgy of gold. M.: Nauka, 1980. pp. 26-35.