

СУЛЬФИТНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ СЕРЫ С ПОЛУЧЕНИЕМ ТИОСУЛЬФАТА

Бекирова В.Р.¹, Архипов С.А.¹

¹Nietz Technologies (ООО «НИЦ «Гидрометаллургия»),
г. Санкт-Петербург, Российская Федерация

bekirova-v@gidrometall.ru

Экологические проблемы при работе с растворами цианидов и потоками отходов от цианирования в некоторых районах оказывают влияние на устойчивость всей золотодобывающей промышленности [1]. Усиливаются нормативные требования на применение и транспортировку этого опасного для человека и окружающей среды реагента. Такие страны, как Германия, Венгрия, Чехия, Словакия, США (штат Монтана) и Аргентина (некоторые провинциальные города), запретили использование цианида при получении золота [2].

Всё больше мировое сообщество склоняется к поискам альтернативных методов, которые смогут заменить цианирование [3]. Благодаря своей нетоксичной природе, приемлемым скоростям выщелачивания золота и высокому извлечению золота из сульфидных руд, содержащих медь и углеродистые материалы, тиосульфатному выщелачива-

нию благородных металлов уделяется все большее внимание [4].

Основные проблемы тиосульфатного процесса связаны с разложением данного реагента и его регенерацией, это повышает его расход и, следовательно, транспортные затраты [1].

Для золото- и сереброносного сырья, содержащего элементарную серу, проблема высокого расхода тиосульфатного реагента может быть решена путем использования элементарной серы для синтеза тиосульфата с дальнейшим оборотом растворов непердельных форм серы.

Образование тиосульфата при взаимодействии серы и сульфита происходит по реакции [5-7]:



Перевод серы в активное состояние для увеличения скорости её растворения возможен при добавлении NaOH, тогда процесс идет по следующим реакциям:

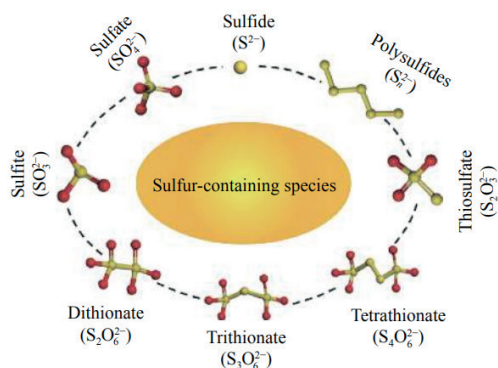
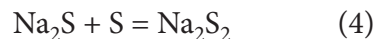
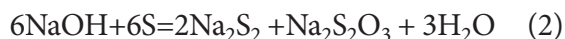


Рисунок 1 – Формы серы [8]

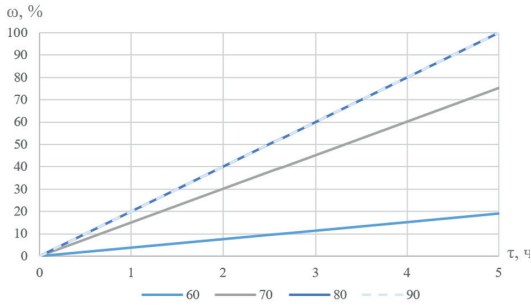


Рисунок 2 – Влияние температуры на степень перехода серы в раствор от времени при $C_{O_2}=0$ нл/мин; $C_{Na_2SO_3}=3,0$ т/т S; $C_{NaOH}=288$ кг/т S

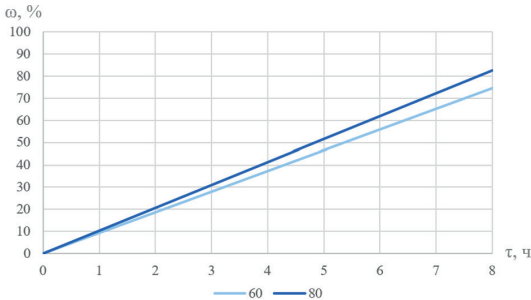


Рисунок 3 – Влияние температуры на степень перехода серы в раствор от времени при $C_{O_2}=0,4$ нл/мин; $C_{Na_2SO_3}=3,0$ т/т S; $C_{NaOH}=288$ кг/т S

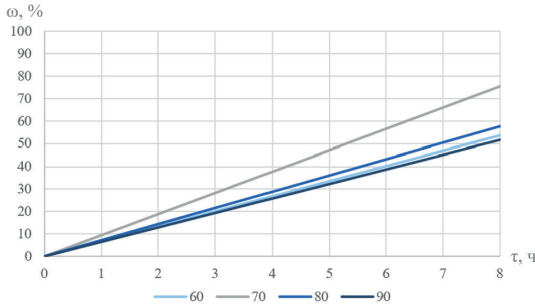


Рисунок 4 – Влияние температуры на степень перехода серы в раствор от времени при $C_{O_2}=3$ нл/мин; $C_{Na_2SO_3}=3,0$ т/т S; $C_{NaOH}=288$ кг/т S

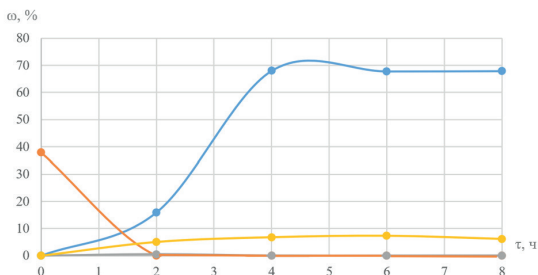


Рисунок 5 – Степень перехода общей серы в раствор в виде тиосульфатной, сульфитной, сульфидной и полисульфидной серы от времени в опыте 16

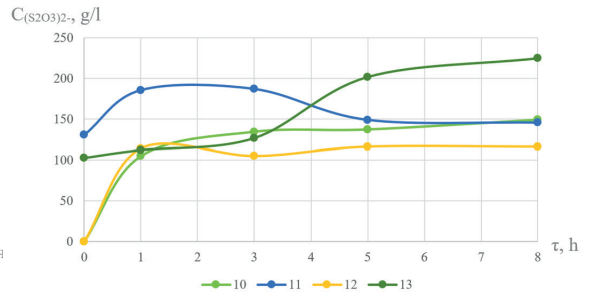


Рисунок 6 – Зависимость концентрации тиосульфатного аниона в растворе от времени для опытов 10, 11, 12, 13

Тиосульфат метастабилен и может переходить в другие формы. Под влиянием различных факторов он может превращаться в сульфит, сульфид, сульфат, политионаты, элементарную серу (см. рис. 1). Это приводит к повышенному расходу реагента и образованию пассивирующих сульфидных пленок на поверхности частиц драгметаллов. Тиосульфат может быть регенерирован из метастабильных форм, но сульфатная форма является сравнительно стабильной и переход в нее тиосульфата определяет безвозвратные потери [8].

Исследовалось влияние различных факторов на процесс растворения элементарной серы сульфитом, таких как расход щелочи, расход сульфита, температура процесса, Ж:Т, соотношение серы и сульфита, продолжительность процесса, расход кислорода. Исходные данные приведены в таблице 1.

Наибольшая степень растворения серы характерна для опытов без подачи кислорода при $T > 80$ °C (см. рис. 2). Для процесса при $T = 70$ °C влияние кислорода на растворение существенно не выражено.

Проанализировав результаты, можно сделать вывод, что степень перехода серы в раствор возрастает с ростом температуры и времени контакта (см. рис.

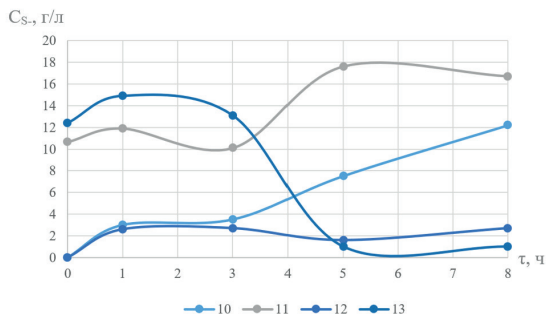


Рисунок 7 – Зависимость суммарной концентрации сульфидной и полисульфидной серы в растворе от времени для опытов 10, 11 без подачи кислорода и 12, 13 – с подачей кислорода

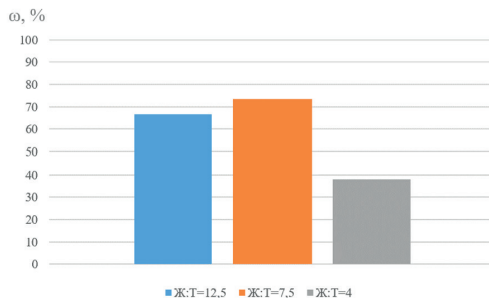


Рисунок 8 – Зависимость концентрации тиосульфатного аниона в растворе от времени для опытов 12, 14 и 15

Таблица 1 – Параметры экспериментов

№	m_S , г	Ж:Т	$T, ^\circ\text{C}$	G_{NaOH} , т/т S	$G_{\text{Na}_2\text{SO}_3}$, т/т S	G_{O_2} , нл/мин	τ , ч	ω , %	Разбавитель
1	80	12,5	60	0,29	3,0	0	8	31,2	D
2	80	12,5	70	0,29	3,0	0	5	75,2	D
3	80	12,5	80	0,29	3,0	0	5	99,9	D
4	80	12,5	90	0,29	3,0	0	5	99,9	D
5	80	12,5	60	0,29	3,0	3,0	8	53,5	D
6	80	12,5	70	0,29	3,0	3,0	6	75,5	D
7	80	12,5	80	0,29	3,0	3,0	5	57,5	D
8	80	12,5	90	0,29	3,0	3,0	5	51,6	D
9	80	12,5	60	0,29	3,0	0,4	8	74,5	D
10	80	12,5	80	0,29	1,63	0	8	82,5	D
11	80	12,5	80	0,00	0,88	0	8	24,1	C+D
12	80	12,5	80	0,29	1,63	0,4	8	66,6	D
13	80	12,5	80	0,15	0,88	0,4	8	37,5	C+D
14	52,5	7,5	80	0,29	1,14	0,4	8	73,4	D
15	105	4,0	80	0,14	0,86	0,4	8	38,0	D
16	52,5	7,5	80	0,29	1,52	0,4	8	75,2	D

Пояснение к таблице 1: m_S – исходная масса элементарной серы, G_{NaOH} – удельный расход щелочи, $G_{\text{Na}_2\text{SO}_3}$ – удельный расход сульфита натрия, G_{O_2} – расход кислорода, τ – продолжительность процесса, ω – итоговая степень растворения серы, D – дистиллированная вода, C – оборотный раствор.

Таблица 2 – Параметры эксперимента

M_S , г	Ж:Т	$T, ^\circ\text{C}$	$\text{pH}_{\text{кон}}$	G_{NaOH} , кг/т	$G_{\text{Na}_2\text{SO}_3}$, т/т S	G_{O_2} , нл/мин	$T_{\text{кон}}$, ч	Выход твердого, %	Разбавитель
60	7	80	6,06	245	1,52	1,5	12	29,9	D

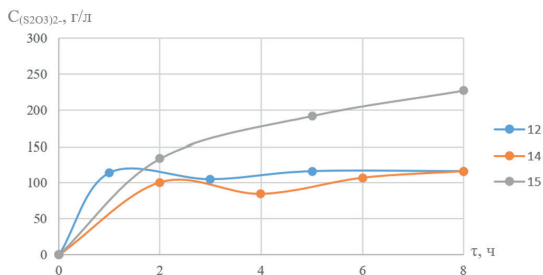


Рисунок 9 – Влияние Ж:Т на степень перехода серы в раствор при $G_{O_2}=0,4$ нл/мин, $T=80^\circ C$

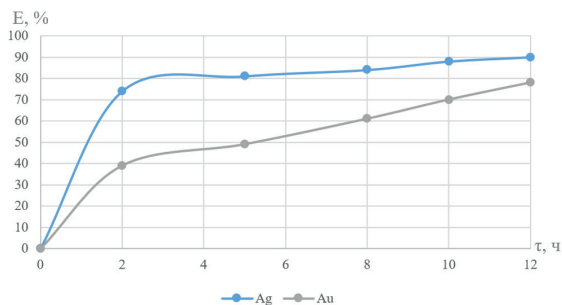


Рисунок 10 – Извлечение серебра и золота в раствор в зависимости от времени

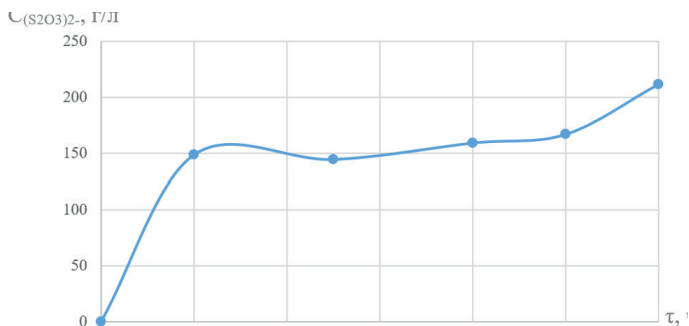


Рисунок 11 – Зависимость концентрации тиосульфатного аниона в растворе от времени

2-4). При ведении процесса без подачи кислорода скорость растворения серы значительно зависит от температуры, с началом подачи кислорода влияние температуры резко снижается (см. рис. 3 и 4).

С увеличением температуры и с течением времени влияние процессов, приводящих к накоплению поливалентных форм серы, сульфидов и элементной серы, возрастает.

Важно отметить, что при температуре $60^\circ C$ скорость образования тиосульфат-иона может быть недостаточной для эффективного выщелачивания золота и серебра, в то же время при температуре $80^\circ C$ растворение серы происходит достаточно быстро.

Во время проведения опытов отбирались пробы растворов для определения состава жидкой фазы в зависимости от времени. Согласно результатам хими-

ческого анализа (опыт 16), на тиосульфатную серу уже через 2 ч после начала процесса приходится более 90 % от всех непередельных форм серы и около 70 % суммарной серы в процессе.

В опытах 10–13 исследовалось влияние оборотных тиосульфатных растворов на состав равновесной водной фазы. В опыте 11 в качестве оборотного раствора использовали конечный раствор после опыта 10, а в опыте 13 использовали в качестве оборотного раствора конечный раствор после опыта 12. Изменение содержания тиосульфатного аниона от времени для данных опытов представлена на рис. 6. Использование оборотных растворов позволяет уменьшить расход щелочи и сульфита, обеспечивая необходимую концентрацию тиосульфатного аниона в растворе. Также возможно накопление поливалентных форм серы (см. рис. 7).

Влияние Ж:Т на процесс растворения серы сульфитом рассмотрен на примере опытов 12, 14 и 15. По рисункам 8 и 9 можно сделать вывод, что уменьшение Ж:Т не привело к снижению концентрации тиосульфатного аниона, при этом степень перехода серы в раствор снизилась, что может быть связано с более низким расходом щелочи. Стоит отметить, что снижение Ж:Т позволяет сократить расходы щелочи и сульфита натрия для получения необходимых концентраций тиосульфат-иона в растворе.

В результате проведенных исследований были определены параметры для последующих исследований процесса с реальным материалом:

- температура 60–80 °С;
- удельный расход кислорода 0,5–1,5 нл/мин;
- удельный расход NaOH 250–270 кг/т элементарной серы в кеке выщелачивания при первоначальном запуске

и 150–170 кг/т – при использовании оборотных растворов;

- удельный расход сульфита натрия 700–800 кг/т элементарной серы в кеке выщелачивания при первоначальном запуске и 70,0–80,0 кг/т при использовании оборотных растворов.

Дальнейшие уточнения параметров проводились для материала, содержащего элементарную серу, 150–250 г/т серебра, 1–5 г/т золота. В результате проведения исследований на данном материале (см. таблицу 2) были достигнуты извлечения благородных металлов, представленные на рисунке 10, изменение количества тиосульфата в растворе от времени – на рисунке 11.

Список литературы

- 1 Adams, M. (Ed.). (2016). *Advances in gold ore processing*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2015-0-00699-2>;
- 2 Никитина, Т. Ю., & Петров, Г. В. (2021). Современное состояние и технологические перспективы применения малотоксичных растворителей золота для переработки техногенного сырья. *Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. ГИ Носова*, 19(1), 17–28. <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2021-19-1-17-28>;
- 3 Neag, E., Kovacs, E., Dinca, Z., Török, A. I., Varaticeanu, C., & Levei, E. A. (2020). Hydrometallurgical recovery of gold from mining wastes. In *Strategies of Sustainable Solid Waste Management*. IntechOpen. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.94597>;
- 4 Mohammadi, E., Pourabdoli, M., Ghobeiti-Hasab, M., & Heidarpour, A. (2017). Ammoniacal thiosulfate leaching of refractory oxide gold ore. *International Journal of Mineral Processing*, 164, 6–10. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2017.05.003>;
- 5 Позин М.Е. Технология минеральных солей. В 2 ч. Ч. I-Изд. 4-е, испр. Л.: Издательство «Химия», 1974г, 792с.
- 6 Вассерман И.М. Производство минеральных солей. Л.: Госхимиздат, 1654г, 350с.
- 7 Т.Д. Авербух, А.Е. Телепнева, И.Г. Бляхер, М.С. Гофман. *Технология сульфитов*. М.: Химия, 1984г. 175 с.
- 8 Sun, C. B., Zhang, X. L., Kou, J., & Xing, Y. (2020). A review of gold extraction using noncyanide lixiviants: Fundamentals, advancements, and challenges toward alkaline sulfur-containing leaching agents. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 27 (4), 417–431. <http://dx.doi.org/10.1007/s12613-019-1955-x>;

SULFITE DISSOLUTION OF ELEMENTAL SULFUR TO PRODUCE THIOSULFATE

Bekirova B.R.¹, Archipov S.A.¹

¹Nietz Technologies, Saint-Petersburg, Russian Federation
bekirova-v@gidrometall.ru

Environmental problems when working with cyanide solutions and waste streams from cyanidation in some areas affect the sustainability of the entire gold mining industry [1]. Regulatory requirements for the use and transportation of this reagent, which is deadly to humans and the environment, are being strengthened. Countries such as Germany, Hungary, the Czech Republic, Slovakia, the USA (Montana) and Argentina (some provincial cities) have banned the use of cyanide in gold mining [2].

The world community is increasingly inclined to search for alternative methods that can replace cyanidation [3]. Due to its non-toxic nature, acceptable rates of gold leaching and high extraction of gold from sulfide ores containing copper and carbon-containing materials, thiosulfate leaching of precious metals is getting increasing attention [4].

The main problems of the thiosulfate process are related to the decomposition

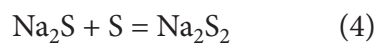
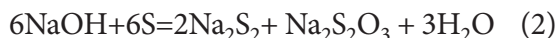
of thiosulfate and its regeneration, which increases its consumption and, consequently, transport costs [1].

For gold- and silver-bearing raw materials containing elemental sulfur, the problem of high consumption of thiosulfate reagent can be solved by using elemental sulfur for the synthesis of thiosulfate and turnover of solutions of unsaturated forms of sulfur.

The formation of thiosulfate in the interaction of sulfur and sulfide occurs by reaction [5-7]:



The conversion of sulfur to the active state to increase the rate of dissolution of sulfur can be achieved by adding NaOH, then the process proceeds according to the following reactions:



Thiosulfate is metastable and can pass into other forms of sulfur. Under the influence of various factors, it can turn into sulfite, sulfide, sulfate, polythionates, elemental sulfur (see Fig.1). This leads to increased reagent consumption and the formation of passivating sulfide films on precious metals. Thiosulfate can be regenerated from metastable forms, but

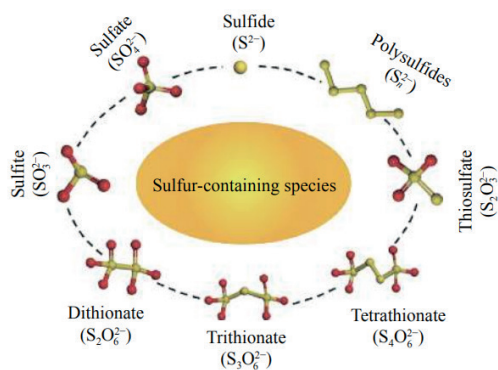


Figure 1 – Forms of sulfur [8]

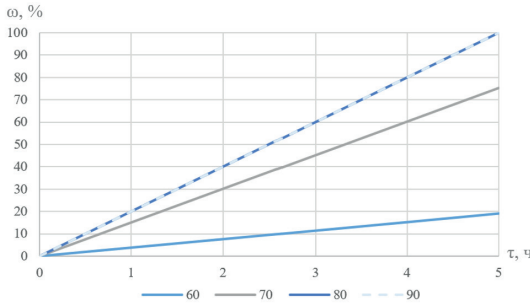


Figure 2 – The effect of temperature on the degree of transition of sulfur into solution from time at $G_{O_2}=0$ nl/min; $G_{Na_2SO_3}=3,0$ t/t S; $G_{NaOH}=288$ kg/t S

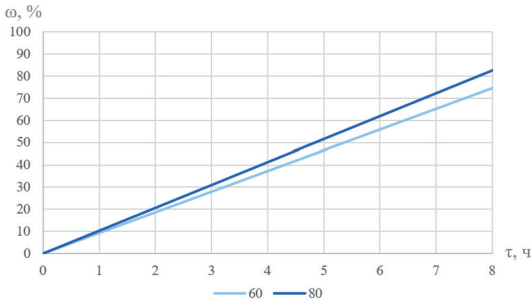


Figure 3 – The effect of temperature on the degree of transition of sulfur into solution from time at $G_{O_2}=0,4$ nl/min; $G_{Na_2SO_3}=3,0$ t/t S; $G_{NaOH}=288$ kg/t S

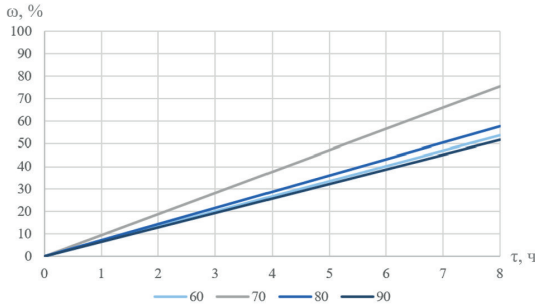


Figure 4 – The effect of temperature on the degree of transition of sulfur into solution from time at $G_{O_2}=3$ nl/min; $G_{Na_2SO_3}=3,0$ t/t S; $G_{NaOH}=288$ kg/t S

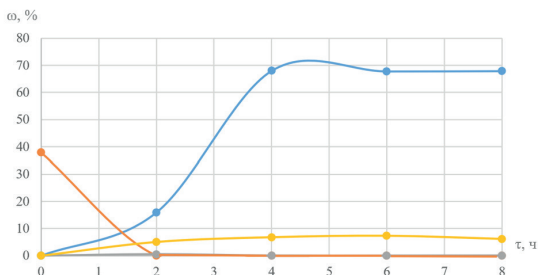


Figure 5 – The degree of transition of total sulfur into solution in the form of thiosulfate, sulfate, sulfide and polysulfide sulfur from time in the experiment 16

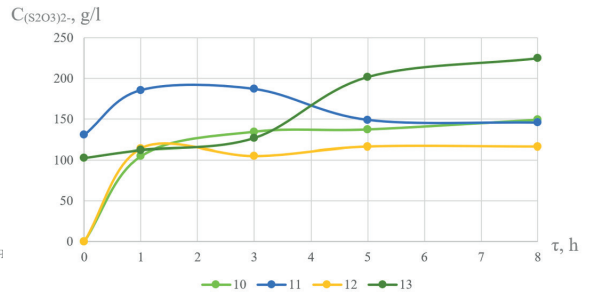


Figure 6 – Dependence of the thiosulfate anion concentration in solution from time for experiments 10, 11, 12, 13

the sulfate form is relatively stable and the transition of thiosulfate into it determines irretrievable losses [8].

The influence of various factors on the process of dissolution of elemental sulfur with sulfite was studied, such as alkali consumption, sulfite consumption, process temperature, L:S, sulfur-sulfite ratio, process duration, oxygen consumption. The initial data are given in Table 1.

Explanation to Table 1 : m_S – the initial mass of elemental sulfur, G_{NaOH} – the specific consumption of alkali, $G_{Na_2SO_3}$ – the specific consumption of sodium sulfite, G_{O_2} – oxygen consumption, τ – the duration of the process, ω – the final degree of dissolution of sulfur, D – distilled water, C – a circulating solution.

The highest degree of sulfur dissolution is typical for experiments without oxygen supply at $T > 80$ ° C (see Fig. 2). For the process at $T = 70$ ° C, the effect of oxygen on dissolution is not significantly expressed.

After analyzing the results, this can be concluded that the degree of transition of sulfur into solution increases with increasing temperature and contact time (see Fig. 2-4). When conducting the process without oxygen supply, the rate of sulfur dissolution significantly depends on temperature, with the beginning of oxygen supply, the effect of temperature decreases sharply (see Fig. 3 and 4).

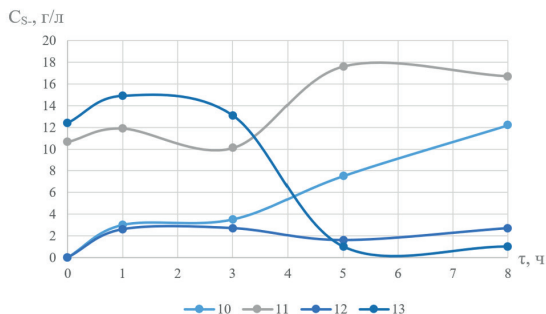


Figure 7 – Dependence of the total concentration of sulfide and polysulfide sulfur in solution from time for experiments 10, 11 without oxygen supply and 12, 13 with oxygen supply

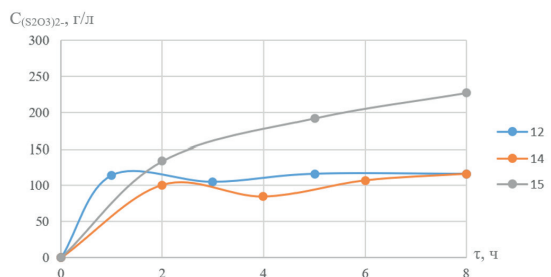


Figure 8 – Dependence of the thiosulfate anion concentration in solution from time for experiments 12, 14 and 15

Table 1 – Experimental parameters

Nº	m _S , g	L:S	T, °C	G _{NaOH} , t/t S	G _{Na₂SO₃} , t/t S	G _{O₂} , nl/min	τ, ч	ω, %	Diluent
1	80	12,5	60	0,29	3,0	0	8	31,2	D
2	80	12,5	70	0,29	3,0	0	5	75,2	D
3	80	12,5	80	0,29	3,0	0	5	99,9	D
4	80	12,5	90	0,29	3,0	0	5	99,9	D
5	80	12,5	60	0,29	3,0	3,0	8	53,5	D
6	80	12,5	70	0,29	3,0	3,0	6	75,5	D
7	80	12,5	80	0,29	3,0	3,0	5	57,5	D
8	80	12,5	90	0,29	3,0	3,0	5	51,6	D
9	80	12,5	60	0,29	3,0	0,4	8	74,5	D
10	80	12,5	80	0,29	1,63	0	8	82,5	D
11	80	12,5	80	0,00	0,88	0	8	24,1	C+D
12	80	12,5	80	0,29	1,63	0,4	8	66,6	D
13	80	12,5	80	0,15	0,88	0,4	8	37,5	C+D
14	52,5	7,5	80	0,29	1,14	0,4	8	73,4	D
15	105	4,0	80	0,14	0,86	0,4	8	38,0	D
16	52,5	7,5	80	0,29	1,52	0,4	8	75,2	D

Explanation to Table 1: m_S – the initial mass of elemental sulfur, G_{NaOH} – the specific consumption of alkali, G_{Na₂SO₃} – the specific consumption of sodium sulfite, G_{O₂} – oxygen consumption, τ – the duration of the process, ω – the final degree of dissolution of sulfur, D – distilled water, C – a circulating solution.

Table 2 – Experimental parameters

M _S , g	L:S	T, °C	pH _{KOH}	G _{NaOH} , kg/t	G _{Na₂SO₃} , t/t S	G _{O₂} , nl/min	T _{KOH} , h	The proportion of solid, %	Diluent
60	7	80	6,06	245	1,52	1,5	12	29,9	D

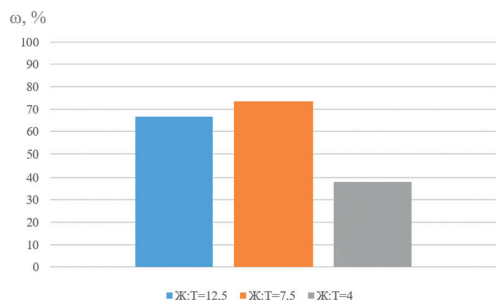


Figure 9 – Influence of L:S on the degree of transition of sulfur into solution at $G_{O_2}=0,4$ nl/min, $T=80^\circ\text{C}$

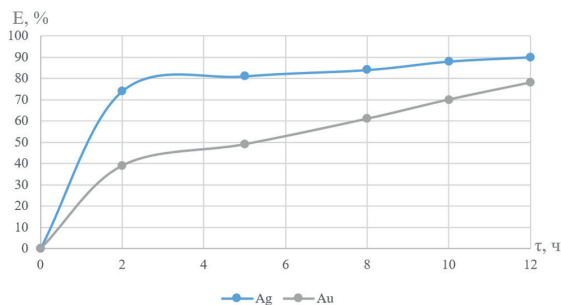


Figure 10 – Extraction of silver and gold into solution depending from time

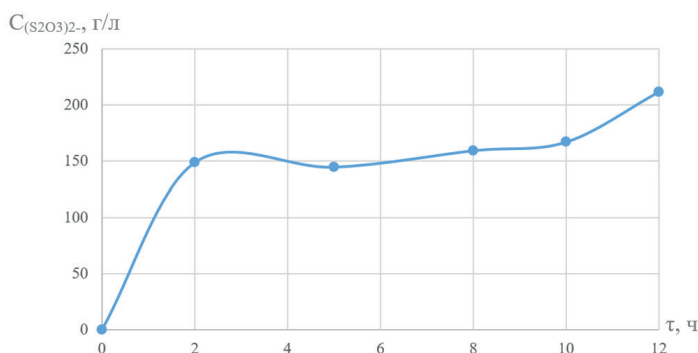


Figure 11 – Dependence of the thiosulfate anion concentration in solution from time

With increasing temperature and over time, the influence of processes leading to the accumulation of polyvalent forms of sulfur, sulfides and elemental sulfur increases.

It is important to note that at a temperature of 60°C , the rate of formation of thiosulfate ion may be insufficient for effective leaching of gold and silver, at the same time, at a temperature of 80°C , the dissolution of sulfur occurs quite quickly.

During the experiments, samples of solutions were taken to determine the composition of the liquid phase depending on time. According to the results of chemical analysis (experiment 16), thiosulfate sulfur accounts for more than 90 % of all unsaturated forms of sulfur and about 70 % of the total sulfur in the process within 2 hours after the start of the process.

In experiments 10-13, the effect of circulating thiosulfate solutions on the

composition of the equilibrium aqueous phase was studied. In experiment 11, the final solution was used as a circulating solution after experiment 10, and in experiment 13, the final solution was used as a circulating solution after experiment 12. The change in the content of the sulfate anion from time for these experiments is shown in Fig. 6. The use of circulating solutions reduces the consumption of alkali and sulfite, providing the necessary concentration of thiosulfate anion in solution. Accumulation of polyvalent forms of sulfur is also possible (see Fig. 7).

Influence of L:S effect on the process of sulfur dissolution with sulfite is considered by the example of experiments 12, 14 and 15. According to Figures 8 and 9, it can be concluded that the reduction of L:S did not lead to a decrease in the concentration of the thiosulfate anion, while the degree of transition of sulfur into the solution

decreased, which may be due to a lower consumption of alkali. It is worth noting that the decrease in L:S allows you to reduce the costs of alkali and sodium sulfite to obtain the necessary concentrations of thiosulfate ion in solution.

As a result of the conducted research, the parameters for subsequent studies of the process with real material were determined:

- temperature 60–80 °C;
- specific oxygen consumption 0,5–1,5 nl/min;
- specific consumption NaOH 250–270 kg/t elemental sulfur in the leaching cake at the initial start and 150-170 kg/t – when using recycled solutions;
- specific consumption of sodium sulfite is 700-800 kg/t of elemental sulfur in the

leaching cake at the initial start and 70.0–80.0 kg /t when using recycled solutions.

Further refinement of the parameters was carried out for a material containing elemental sulfur, 150-250 g/t of silver, 1-5 g/t of gold. As a result of research on this material (see Table 2), the extraction of precious metals was achieved, shown in Figure 10, the change in the amount of thiosulfate in solution from time – in Figure 11.

References

- 1 Adams, M. (Ed.). (2016). *Advances in gold ore processing*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2015-0-00699-2>;
- 2 Никитина, Т. Ю., & Петров, Г. В. (2021). Современное состояние и технологические перспективы применения малотоксичных растворителей золота для переработки техногенного сырья. *Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. ГИ Носова*, 19(1), 17-28. <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2021-19-1-17-28>;
- 3 Neag, E., Kovacs, E., Dinca, Z., Török, A. I., Varaticeanu, C., & Levei, E. A. (2020). Hydrometallurgical recovery of gold from mining wastes. In *Strategies of Sustainable Solid Waste Management*. IntechOpen. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.94597>;
- 4 Mohammadi, E., Pourabdoli, M., Ghobeiti-Hasab, M., & Heidarpour, A. (2017). Ammoniacal thiosulfate leaching of refractory oxide gold ore. *International Journal of Mineral Processing*, 164, 6-10. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2017.05.003>;
- 5 Позин М.Е. *Технология минеральных солей*. В 2 ч. Ч. I-Изд. 4-е, испр. Л.: Издательство «Химия», 1974г, 792с.
- 6 Вассерман И.М. *Производство минеральных солей*. Л.: Госхимиздат, 1654г, 350с.
- 7 Т.Д. Авербух, А.Е. Тепенева, И.Г. Бляхер, М.С. Гофман. *Технология сульфитов*. М.: Химия, 1984г. 175 с.
- 8 Sun, C. B., Zhang, X. L., Kou, J., & Xing, Y. (2020). A review of gold extraction using noncyanide lixiviants: Fundamentals, advancements, and challenges toward alkaline sulfur-containing leaching agents. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 27 (4), 417-431. <http://dx.doi.org/10.1007/s12613-019-1955-x>;