

УСЛОВИЯ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЙ ТИОКАРБАМИДНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА

В статье приводится описание теоретических основ тиокарбамидного процесса выщелачивания золота и серебра, включая термодинамические и кинетические закономерности устойчивого существования их комплексных соединений. Показано, что сульфиды являются катализаторами растворения и процесс тиокарбамидного выщелачивания может рассматриваться в качестве эффективного способа гидрометаллургического производства золота и серебра из отдельных категорий руд сложного вещественного состава, переработка которых не может быть осуществлена цианированием с приемлемыми экономическими показателями.

Ключевые слова: кинетика, золото, серебро, упорные руды, выщелачивание.

За последние десятилетия промышленной эксплуатации золоторудных месторождений наметилась устойчивая тенденция к сокращению благоприятной для освоения минерально-сырьевой базы ресурсов. При этом разведанная база россыпных месторождений близка к полному исчерпанию, а качество золотосодержащих коренных руд постоянно усложняется: возрастает доля золота, требующая для своего извлечения дополнительной эффективной обработки и значительно более сложных схем.

Основным методом извлечения золота из руд является метод цианидного выщелачивания в щелочной среде. Мешающее влиянию этому процессу оказывают амальгамы, арсенопириты и пириты, значительно снижающие эффективность извлечения золота и серебра, вплоть до полной остановки процесса добычи. Поэтому возникает необходимость разработки новых способов извлечения ценных компонентов из упорных для цианирования руд и техногенных отвалов, основанных на нецианистых технологиях. Одним из таких способов является тиокарбамидное выщелачивание золота и серебра, разработка которого началась в восьмидесятых годах XX века (Меретуков и Орлов, 1991). Варианты технологии тиокарбамидного выщелачивания допускают как наземный, так и подземный способ комплексной переработки полиэлементных руд.

Цель исследования: изучение условий применения вариантов технологий тиокарбамидного выщелачивания для количественного извлечения золота из руд сложного вещественного состава и продуктов их переработки.

Для равновесной, термодинамически обратимой окислительно-восстановительной химической реакции (1), где A – окислитель, B – восстановитель, C – окисленная форма, D – восстановленная форма и $(a; b; c; d)$ – соответствующие стехиометрические коэффициенты этих форм, уравнение записывается в виде:



При этом происходит обмен электрической энергией между реагентами A и B , с получением продуктов реакции C и D . Связь указанных параметров описывает уравнение Нернста (2):

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_A^a a_B^b}{a_C^c a_D^d} \quad (2)$$

где E – окислительно-восстановительный потенциал системы в B , E^0 – нормальный окислительно-восстановительный потенциал в B , измеренный в паре с водородным электродом при стандартных условиях (температуре – 298.15°K, давлении – 10⁵ Па, концентрации реагентов и продуктов реакции 1 моль/дм³), R – универсальная газовая постоянная – 8.3143 Дж/моль·°K, T – абсолютная температура °K, z – количество электронов, участвующих в реакции, F – число Фарадея (96484.52 ± 0.038 Дж/Вг-экв), a – активность компонентов, которая для разбавленных растворов (при $C < 0.1$ моль/дм³) может быть заменена концентрацией (Гаррелс и Крайст, 1968). Связь термодинамических и кинетических характеристик окислительно-восстановительной реакции (1) даёт уравнение (3):

$$\Delta G = -zFE = -RT \ln K_p \quad (3)$$

где ΔG – изменение изобарно-изотермического потенциала (свободной энергии Гиббса), K_p – константа равновесия реакции, определяемая в общем случае по закону действующих масс и характеризующая кинетические параметры системы (Гаррелс и Крайст, 1968). Отрицательное значение ΔG характеризует самопроизвольное протекание окислительно-восстановительной реакции и является термодинамической мерой оценивающей работу по перемещению электрических зарядов в системе по уравнению (1). Для K_p из уравнения (3), выполнив подстановку значения энергии Гиббса из 2 закона термодинамики $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, где ΔH – изменение энтальпии [кДж/моль], ΔS – изменение энтропии [Дж/моль·°K], можно записать уравнение (4):

$$K_p = e^{-\Delta H/RT} e^{\Delta S/R} \quad (4)$$

Первый показатель степени – $\Delta H/RT$ зависит от температуры, а второй $\Delta S/R$ можно считать независимым от неё, следовательно, при температурах близких к стандартной, решающее значение принимает показатель ΔH° , способствующий протеканию процесса восстановления по принципу энергетической выгодности Томсена-Бертло, а при высоких температурах – показатель ΔS° , способствующий протеканию процесса окисления. Поэтому изменения ΔH° и ΔS° , приводят к существенному изменению состава равновесной смеси.

На практике растворы, как правило, содержат ионы, не

участвующие непосредственно в окислительно-восстановительной реакции, но взаимодействующие с окисленной и восстановленной формами благородных металлов (БМ), что усложняет процесс и приводит к изменению E системы. Реальные E зависят не только от E° , но и от среды, в которой протекает реакция в присутствии анионов-комплексобразователей и кислот. Реальные окислительно-восстановительные потенциалы (E) показывают направление окислительно-восстановительного процесса, термодинамически разрешённого при данных параметрах системы, а скорость протекания реакции окисления в них определяется кинетическими характеристиками.

Зависимость константы скорости реакции от энергии и температуры, установленную экспериментально, предложил Аррениус, уравнение (5):

$$k = Ae^{-E_{акт}/RT} \quad (5)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, характеризующий фактор частоты соударений, $E_{акт}$ – энергия активации процесса, k – константа скорости реакции. Константа скорости реакции резко возрастает с увеличением температуры.

Реакции окисления БМ формально относятся к реакциям нулевого порядка, поскольку не зависят от концентрации атомов, находящихся в объёме минерала, и протекают по границе раздела фаз. Для них кинетическое уравнение характеризуется формулой (6):

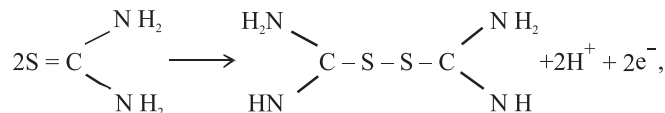
$$-\frac{dc}{dt} = \frac{Sc}{1+Vc} \approx \frac{S}{V} \approx \frac{S_{уд.(\text{фазы})}}{V(\text{фазы})} \quad (6)$$

где c – концентрация вещества, моль/дм³, t – время в секундах, S и V – константы не зависящие от концентрации. Для предельного случая, когда $Sc \gg 1$, $-dc/dt \approx S/V$, где в качестве оценок параметров S и V могут выступить $S_{уд.(\text{фазы})}$ – удельная поверхность фазы и $V_{фазы}$ – объём фазы, поскольку скорость реакции прямо пропорциональна количеству атомов БМ, находящихся на поверхности. При уменьшении размеров минерала БМ до наноразмерного уровня, его форма стремится к шарообразной, поэтому отношение количества атомов, находящихся на поверхности, к количеству атомов, заключённых в объёме, будет пропорционально отношению площади поверхности к объёму (Радомский, Радомская, 2010). Для наночастиц БМ, обладающих большой удельной поверхностью и большим отношением $S_{уд.(\text{фазы})}/V_{фазы}$, скорости реакций окис-

ления принимают максимальные значения, а для видимых минералов БМ миллиметрового диапазона – минимальные, вследствие антибатных изменений площади и объёма фазы минералов БМ.

В кислых тиокарбамидных растворах, при отсутствии каталитически активных частиц, золото растворяется с чрезвычайно низкой скоростью (Табл. 1). Равновесная концентрация комплексных ионов золота (I) в растворах цианидов превышает на 10 порядков соответствующую концентрацию в растворах тиокарбамидов, поскольку из уравнения Нернста следует, что изменению потенциала на 0.1 В соответствует изменение концентрации на порядок (Лурье, 1989). Процесс растворения сводится к трём стадиям: 1) диффузия через двойной электрический поверхностный слой раствора (ДЭС), окружающего зерно минерала, 2) адсорбция на поверхности, 3) химический обмен. Наиболее медленная из этих стадий определяет скорость процесса в целом. Реакции растворения протекают по типу нуклеофильного замещения при центральных атомах комплексобразователя, протекают медленно, на скорость оказывают влияние стерические факторы, растворители и комплексобразователи (Радомский, Радомская, 2013).

Тиокарбамидное растворение золота значительно ускоряется в присутствии каталитически активных примесей – кислоты, железа и сульфидов. Основной продукт окисления тиокарбамида – формамидиндисульфид, образующийся по реакции (7), не оказывает каталитического влияния на скорость растворения золота. Каталитически активной частицей в этой системе является продукт глубокого окисления тиокарбамида и формамидиндисульфида – сульфид-ион, который также образуется и при химическом разложении тиокарбамида (Шевцова и др., 2006).



$$E^\circ = 0.42 \text{ В.} \quad (7)$$

Реакции тиокарбамидного выщелачивания золота и серебра (8-10) протекают через образование активированного переходного комплекса, причём энергии активации образования комплексов Au (III) выше, чем у Au (I) и Ag (I), центральный атом Au (III) более избирателен.



Для Au (III) переходный комплекс пяти координационный, а для Au (I) и Ag (I) – трех координационный (тригональный). Переходный активированный комплекс окис-

Комплексообразователи	Au ⁺	Ag ⁺
[SO ₄] ²⁻	Au ₂ [SO ₄]↓; E° = + 1.46 В	Ag ₂ [SO ₄]↓; E° = + 0.65 В
[SC(NH ₂) ₂] ⁰	Au[SC(NH ₂) ₂] ⁺ ; E° = + 0.38 В	Ag[SC(NH ₂) ₂] ⁺ ; E° = + 0.02 В
[S ₂ O ₃] ²⁻	[Au(S ₂ O ₃) ₂] ³⁻ ; E° = + 0.15 В	[Ag(S ₂ O ₃) ₂] ³⁻ ; E° = + 0.01 В
[S] ²⁻	[AuS] ⁻ ; E° = - 0.47 В	Ag ₂ S↓; E° = - 0.71 В
[CN] ⁻	[Au(CN) ₂] ⁻ ; E° = - 0.61 В	[AgCN]; E° = - 0.02 В

Табл. 1. Зависимости стандартного окислительно-восстановительного потенциала E° от типов ионов комплексообразователей в растворах золота и серебра (Лурье, 1989).

Концентрация Thio, %	Извлечение золота в раствор тиомочевины, %					Суммарное
	№ стадии					
	1	2	3	4	5	
0.1	20.1	38.5	20.2	6.7	3.5	89.0
1.0	40.8	33.1	13.1	4.2	2.9	94.1
3.0	42.2	31.9	12.9	6.3	4.8	98.1
7.0	38.5	32.5	16.5	5.1	4.3	96.9
9.0	45.7	30.1	11.8	9.1	0.1	96.8

Табл. 2. Влияние концентрации тиомочевины на степень растворения золота.

ленного благородного металла М (Au (I); Ag (I); Au (III)) с бидентантными лигандами ($[SC(NH_2)_2]^0$; $[S]^{2-}$) быстро разрушается таким образом, что на поверхности минерала самородного золота остаётся сульфид ион $[S]^{2-}$, а монодентантный тиокарбаматный устойчивый комплекс переходит в раствор. Поверхность минералов самородного золота остаётся сульфидизированной до тех пор, пока не израсходуется источник поставки $[S]^{2-}$ в руде или орошающем растворе. Строение активированных переходных комплексов золота и серебра на поверхности минералов схематично представлено на рис. 1.

Согласно уравнениям реакций (8-10), образующиеся при растворении золота и серебра в растворе тиокарбамида комплексы Au (I) и Ag (I) имеют координационное число 2, линейное строение, угол между связями 180° и характеризуются в электронных схемах sp-гибридизацией относительно центрального иона комплексообразователя. А комплекс Au (III) имеет координационное число 4, плоско-квадратное строение, угол между связями близкий к 90° потому, что заряд центрального атома компенсируется при недостаточной концентрации тиокарбамида ионами других комплексообразователей, находящихся в растворе, и на электронных схемах описывается dsp^2 -гибридизацией. Структура комплексов представлена на рис. 2.

Так как сульфид-ионы адсорбируются золотом в области положительных потенциалов и не удаляются с поверхности вместе с растворяющимся металлом, то исследование процессов, протекающих в этой системе, осложнено не только влиянием электрокаталитических явлений, но и тем обстоятельством, что стандартный потенциал для золота в растворе тиокарбамида практически совпадает с окислительно-восстановительным потенциалом самого тиокарбамида, а также сульфид-ионов, которые образуются в результате его гидролиза и разложения в водных растворах. На практике отмечается два пика растворимости золота с максимумами при $E = (0.2-0.4)$ В и $E = 1.1-1.2$ В. Основным электрохимическим процессом в интервале напряжений $E = (0.2-0.4)$ В первого пика является окисление тиокарбамида, которое продуцирует появление каталитически активных частиц, резко ускоряющих процесс растворения золота положительнее равновесного потенциала 0.26 В (Шевцова и др., 2006). Далее следует спад растворимости. Второй пик появляется при потенциале $E > 1.1$ В в результате аддитивного слияния процессов растворения золота и серебра в тиокарбамиде и галогенах, содержащихся в руде и для которых $E^\circ < 1$ В, при этом степень извлечения для золота становится близкой к 100%. Необходимый потенциал $E = 1.1-1.2$ В образуется при поглощении раствором кислорода воздуха.

Обработка сульфидных руд тиокарбамидными комплексообразователями в кислой среде приводит к вытеснению кислорода с поверхности минералов самородного золота сульфид-ионами, вследствие большего сродства серы к золоту, нежели кислорода к золоту. Поэтому реакция выщелачивания становится автокаталитической и механизм её действия поддерживается концентрацией рудного сульфид-иона в растворе. Сульфид-ион на поверхности сближает стандартные электродные потенциалы процессов выщелачивания – цианидного ($E^\circ = -0,61$ В) и сульфидного ($E^\circ = -0,47$ В), а сложившуюся разницу стандартных потенциалов (Табл. 1) нивелируют концентрации кислоты

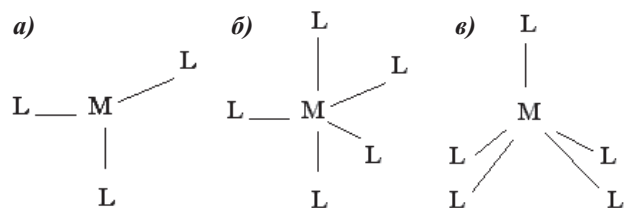


Рис. 1. Переходные активированные комплексы металлов, где М (Au (I); Ag (I); Au (III)) и L ($[SC(NH_2)_2]^0$; $-[S]^{2-}$): а) плоские одновалентные комплексы Au (I) и Ag (I), б) плоский комплекс Au (III), в) пирамидальный комплекс Au (III), с вершиной пирамиды L ($-[S]^{2-}$) на поверхности минерала самородного золота.

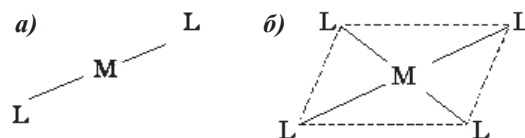


Рис. 2. Комплексные ионы золота и серебра: а) одновалентные $Au[SC(NH_2)_2]^+$; $Ag[SC(NH_2)_2]^+$ и б) трёхвалентного Au (III) $Au[SC(NH_2)_2]^{3+}$.

$[H]^+$ и железа $[Fe]^{3+}$, входящие в уравнение Нернста в степенях их стехиометрических коэффициентов. Это приводит к приближённому равенству равновесных концентраций комплексных ионов золота (I) при цианидном и тиокарбамидном выщелачивании золотосодержащих руд. Высокие концентрации сульфидов в рудах понижают скорости растворения и степень извлечения золота при цианировании и увеличивают количество каталитических центров, скорость растворения и степень извлечения золота – при тиокарбамидном способе выщелачивания.

Для процесса цианирования окислителем является кислород воздуха и с его отсутствием реакция выщелачивания золота прекращается (Лодейщиков и др., 1980). Тогда как для процесса тиокарбамидного выщелачивания присутствие кислорода необязательно, в роли окислителя может выступить и сульфат-ион $[SO_4]^{2-}$ с образованием продуктов неполного окисления сульфидов – самородной серы, тиосульфатов и сульфитов, которые также обладают свойствами растворять самородное золото. Это обстоятельство может быть использовано в вариантах подземного тиокарбамидного выщелачивания золота из руд без их вскрытия в условиях отсутствия контакта с кислородом атмосферы, вплоть до глубоких восстановительных значений окислительно-восстановительного потенциала среды (E_h) – 0.5 В.

Использование тиокарбамидного метода извлечения золота и серебра из сырья в промышленных масштабах сдерживается относительно высокой стоимостью тиокарбамида. В этой связи проводятся исследования, направленные на снижение удельного расхода тиокарбамида. Исследуются интервалы, обеспечивающие оптимальные условия выщелачивания, а именно границы значений окислительно-восстановительных потенциалов растворов, используемые концентрации тиокарбамида, отношение твердое-жидкое (т:ж), температурные режимы различных стадий процесса.

Практическое опробование технологии тиокарбамидного выщелачивания было проведено: 1) на озолённых отходах флотации Многовершинного месторождения (Нижнее Приамурье); 2) гравитационных концентратах руды Кировского месторождения (Верхнее Приамурье); 3) упорной руде Майского месторождения (Приморский край).

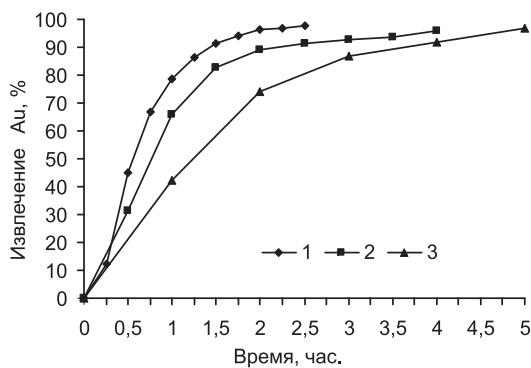
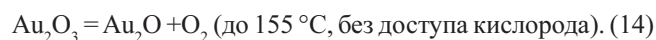
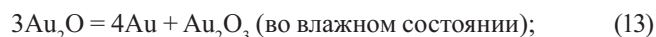


Рис. 3. Влияние продолжительности стадий выщелачивания на извлечение золота в раствор тиомочевины: 1 – 0.25 ч, 2 – 0.5 ч, 3 – 1.0 ч. $T = 298 \text{ K}$, $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3\%$, $C_{\text{Thio}} = 3\%$.

Извлечение золота было произведено из концентрата, полученного после отжига отходов золотообогатительной фабрики, представляющих собой смесь мелкой древесной щепы, песка и осколков гранул ионообменной смолы, содержащей цианидные комплексы Au (I) в виде $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$. Массовая доля золота в концентрате достигала 937 г/т. Золото в озолённом образце присутствует в форме Au^{3+} , так как при отжиге Au^{1+} окисляется до трехвалентного состояния, а часть его находится в виде Au^{1+} и Au^0 в результате неполного отжига и диспропорционирования по реакциям (11-14):



Минералогический анализ подтвердил присутствие Au^0 . Было обнаружено пылевидное золото, размером 0.01-0.04 мм.

В среднем массовые доли некоторых элементов в концентрате составили в %: Cu – 0.22, Ti – 0.39, Fe – 8.61, Mn – 0.53, Ca – 10.10, Mg – 1.32, Na – 9.35, K – 4.74, Pb – 4.21, Zn – 0.92, Cd – 0.0040, Cr – 1.22, Ni – 0.020, Co – 0.0060, Li – 0.0043, Cs – 0.0011, Sb – 0.034, Sn – 0.22.

Извлечение золота проводилось из концентрата сернокислым раствором тиомочевины в несколько стадий в стеклянных химических стаканах с применением лабораторной электрической мешалки (отношение т:ж=1:2). Каждой стадии соответствовала новая порция раствора тиомочевины. По окончании каждой стадии выщелачивания отделяли раствор от осадка декантацией. Определяли содержания золота и других элементов атомно-абсорбционным методом анализа на спектрофотометре «Hitachi 180-50». Для выявления оптимальных условий извлечения золота в раствор было исследовано влияние температуры, концентрации реагентов, времени проведения процесса.

Изучалась зависимость степени извлечения золота от концентрации тиомочевины (Thio). Содержание Thio в растворе варьировало в интервале от 0.1 до 9 % при прочих постоянных условиях (температура 298 K, концентрация H_2SO_4 3 %, продолжительность одной стадии выщелачивания 1 ч, отношение т:ж=0.5). Из данных, приведённых в табл. 2, следует, что наиболее полное (98,1%) извлечение золота из пробы в раствор происходит при применении 3% концентрации тиомочевины.

При концентрации тиомочевины, равной 0.1%, золото

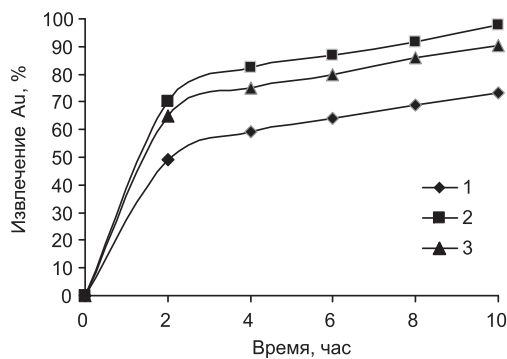


Рис. 4. Кинетика извлечения золота в раствор тиомочевины: 1 – $C_{\text{Thio}} = 0.5\%$; 2 – $C_{\text{Thio}} = 1\%$; 3 – $C_{\text{Thio}} = 2\%$, т:ж=1:3; $C_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3} = 0.5\%$; $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3\%$.

максимально извлекается второй порцией раствора. Меньшая эффективность на первой стадии выщелачивания, вероятно, объясняется недостаточным содержанием тиомочевины в растворе вследствие расходования ее на реакцию комплексообразования с другими элементами, которые опережают реакцию комплексообразования золота с тиомочевинной. Большая часть золота из вторичного золотосодержащего сырья (79-88 %) вымывается за первые три стадии извлечения (Табл. 2). Растворы, полученные после обработки образцов четвертой и пятой порцией тиомочевины, имеют малую концентрацию золота, их целесообразно использовать в качестве оборотных для обработки новых порций исходного материала.

Сравнительными опытами было выявлено, что добавление окислителя Fe^{3+} в данном случае не оказывает заметного влияния на скорость растворения золота. Близкий ход кинетических кривых и высокий процент извлечения золота в раствор тиомочевины без специального добавления окислителя Fe^{3+} объясняется его высоким содержанием в исходном сырье (8.68%), что вполне достаточно для прохождения процесса.

Было установлено, что повышение температуры выщелачивания с 30°C до 60°C приводит к уменьшению извлечения золота в раствор в среднем на 7 %, что, вероятно, объясняется термохимическим разложением тиокарбамида.

Варьирование продолжительности стадий выщелачивания от 0.25 до 1.0 часа показало, что достаточная степень извлечения золота (85-90 %) наблюдается после полуторачасового течения процесса (Рис. 3).

Кривые 2 и 3 принципиально не отличаются друг от друга, и уменьшение времени одного цикла с 60 до 30 мин компенсируется увеличением количества стадий промывания, необходимых для наиболее эффективного вымывания золота в раствор. Принимая во внимание вышесказанное, для оптимизации процесса целесообразно первую стадию выщелачивания продолжать 60 мин (так как за этот промежуток времени в раствор переходит 42.2 % золота), а остальные – 30 мин. В первую стадию при оптимальном содержании тиомочевины (3 %) происходит извлечение лишь 12.3-42.2 % золота, и значительная часть тиомочевины, возможно, расходуется на растворение других металлов. Это предположение подтверждается анализом раствора тиомочевины после первой стадии обработки исходной пробы (Табл. 3). Наряду с золотом в растворе тиомочевины оказываются такие металлы, как медь, цинк, марганец и др.

Использование предварительной обработки исходной руды минеральной кислотой, позволяет еще до первой стадии удалить из концентрата часть мешающих примесей, что существенно улучшает эффективность растворения золота кислым раствором тиомочевины. Извлечение золота в раствор в этом случае составляет 98.1%, и за первую стадию в сернокислый раствор тиомочевины вымы-

вается 60% золота, а без предварительной обработки извлечение – 91.7%, и в первую стадию в раствор переходит 25% золота. Предварительная кислотная обработка позволяет снизить расход тиомочевины, увеличить процент извлечения золота в раствор и уменьшить время проведения процесса.

На основании проведенных исследований можно заключить, что оптимальными условиями проведения процесса выщелачивания золота из данного типа вторичного сырья сернокислым раствором тиомочевины являются: предварительная кислотная обработка исходного материала, 3% раствор по тиомочевине, проведение процесса при температуре 293-323° К, многократное использование тиомочевинных растворов до насыщения золотом.

В качестве объекта упорного сырья для проведения экспериментов по тиокарбамидному выщелачиванию золота были использованы гравикоцентраты руды Кировского месторождения при крупности дробления минус 0.5мм с исходным содержанием золота 68 г/т.

Минералогический анализ гравикоцентратов руды Кировского месторождения показал, что они состоят, главным образом из арсенопирита (24.65%), пирита (11.62%), магнетита (7.16%). В значительно меньших количествах отмечены циркон (0.34%), висмутин (0.34%), апатит (0.34%). Такие минералы как сфен, рутил, молибденит, сфалерит, барит, гранат, оргит, галенит, шеелит, тетрадимит, анатаз, пироморфит, бисмутит встречаются в виде единичных знаков. Во всех пробах были встречены обломки пород (50.9%), состоящие из кварца, слюды, полевых шпатов, карбонатов и т.д. Обнаружено самородное золото, содержание которого составляет 7.23 г/т.

По химическому составу гравикоцентраты представлены в основном группой породообразующих элементов, %: SiO₂ – 31.80; TiO₂ – 1.07; Al₂O₃ – 6.11; Fe₂O₃ – 28.06; FeO – 6.03; MnO – 0.11; CaO – 4.29; MgO – 3.54; Na₂O – 1.11; K₂O – 1.19; P₂O₅ – 2.28; Cd – 0.0010; Ni – 0.029; Co – 0.013; Cu – 0.46; Zn – 0.065; Cr – 0.042. Потери при прокаливании (п.п.п.) составляют 14.32%. Таким образом, гравикоцентраты в основном состоят из оксидов кремния и алюминия со значительным преобладанием кремнезёма. Из рудообразующих компонентов преобладает железо, преимущественно в форме сульфидов (по данным минералогического анализа). Таким образом, на основании минералогического и химического анализов гравикоцентраты руды Кировского месторождения по наличию химических депрессантов для цианистого процесса можно отнести к упорному типу, так как примеси мышьяка, железа осложняют цианирование, однако они не влияют на выщелачивание золота тиомочевинной из-за особенностей процесса растворения изложенного выше.

Содержание золота в гравикоцентратах невысокое, поэтому подбиралась такая концентрация тиокарбамида, которая должна была обеспечивать достаточно полное из-

влечение золота из сырья в одну стадию выщелачивания. Экспериментально установлено, что тиокарбамидное выщелачивание золота и серебра из концентрата сульфидных золото-кварцевых руд следует проводить при следующих условиях: комнатная температура; постоянное перемешивание; продолжительность выщелачивания 360 мин; соотношение т:ж=1:3; C_{тио}=1%; C_{Fe₂(SO₄)₃}=0.5%; C_{H₂SO₄}=3%. Максимальная степень извлечения золота при этих условиях достигает 92%, серебра 91%.

Нами был опробован метод тиокарбамидного выщелачивания золота и серебра из руды Майского месторождения. Минералогический анализ пробы показал, что основными минералами являются кварц (85%) и полевой шпат (14.65%). Ведущим рудным минералом магнитной фракции является магнетит. В составе минералов электромагнитной фракции обнаружены окислы марганца и лимонит. В неэлектромагнитной тяжелой фракции присутствует кераргирит, который на 90% представлен развальцованными зёрнами или развит в виде плёнок и корочек на других минералах руды. Преобладающие размеры золота – 0.001-0.1 мм. Оно часто находится в сростках с кераргиритом, кварцем и адуляром, характерны примазки лимонита и оксидов марганца. Проба его изменяется от 850 в центральных частях зёрен до 280 во внешних, представленных каемками кюстелита. Таким образом, руды Майского месторождения характеризуются тонкозернистостью, неоднородным строением и широким развитием каёмочных структур. Их «упорность» обусловлена тонкой вкрапленностью золота в кварце и сульфидах, наличием мышьяка и сурьмы. (Лосева и др., 2006). Содержание золота в пробе 113 г/т, серебра – 1604.6 г/т.

Изучение процесса тиокарбамидного выщелачивания золота и серебра из руд Майского месторождения проводили при температуре 30°С при постоянном перемешивании; продолжительность процесса выщелачивания варьировали от 2 до 10 часов, концентрацию тиомочевины от 0,5 до 2%. Было установлено, что наиболее полное (98%) извлечение золота из пробы в раствор происходит при применении 1% концентрации мочевины и времени проведения процесса выщелачивания 10 часов. При этих условиях в раствор тиомочевины извлекается 93% серебра. Дальнейшее увеличение концентрации тиомочевины, как видно из рис. 4, нецелесообразно. При концентрации тиомочевины 0.5% извлечение золота составило 73%.

Важным преимуществом тиокарбамидного выщелачивания золота, по сравнению с классическим цианидным, является значительное снижение химической «упорности» сульфидных и арсенопиритных золотосодержащих руд и концентратов, включая золотосодержащие хвосты и промышленные продукты, переработанные по комбинированным технологиям. Реакция работает в широком диапазоне концентраций тиокарбамида, сульфата железа (III), серной кислоты. Степень извлечения благородных метал-

Pb		Cu		Zn		Cd		Ni		Cr	
а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б
0.35	0.34	76.36	28.55	44.57	24.35	34.75	13.25	56.54	43.53	0.86	0.74
Sb		Fe		Sn		Ca		Mg		Mn	
а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б
3.24	2.09	10.21	8.98	20.59	18.18	0.050	0.040	0.85	0.64	32.83	15.47

Табл. 3. Степень извлечения (%) некоторых металлов сернокислым раствором тиомочевины после первого цикла (а) и 5%-ным раствором H₂SO₄ (б) из исходной пробы.

лов можно увеличить, подняв температуру растворов до 35°С и применяя повторную многократную обработку отработанными растворами. К недостатку метода можно отнести необходимость постоянного добавления свежих порций тиокарбамидных растворов, вследствие их неустойчивости и разрушения (Радомская и

ИЗУЧЕНИЕ НЕТРАДИЦИОННЫХ КОЛЛЕКТОРОВ В ТЕКТОНИЧЕСКИ-ОСЛАБЛЕННЫХ ЗОНАХ НА ПРИМЕРЕ ОПЫТА ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ИЗУЧЕНИЯ И РАЗРАБОТКИ КУЗАЙКИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ОАО «ТАТОЙЛГАЗ»

В статье представлены сведения по изучению нетрадиционных коллекторов в тектонически-ослабленных зонах на примере опыта геологического изучения и разработки Кузайкинского месторождения ОАО «Татойлгаз», приведены основные результаты проведенных работ, определены основные геолого-физические характеристики пласта и физико-химические свойства нефти, сделаны выводы и даны рекомендации по изучению нетрадиционного разреза.

Ключевые слова: Южно-Татарский свод, Кузайкинское месторождение, алексинский горизонт, карбонатный коллектор, репер «тульский известняк».

Кузайкинское месторождение расположено согласно тектоническому районированию РТ в пределах Западного склона ЮТС между Уратьино-Черемшанским и Ак-

ташско-Новоелховским валами в Онбийско-Ерсубайкинской зоне валлообразных структур (Рис. 1) (Валеев, 1971). На рассматриваемой территории протрассированы с учетом

Окончание статьи В.И. Радомской, С.М. Радомского, Л.М. Павловой «Условия применения технологий тиокарбамидного выщелачивания золота...»

др., 2004). Тиокарбамидный процесс извлечения золота обладает рядом достоинств: малой токсичностью, высокой избирательностью по отношению к благородным металлам, кинетической активностью и возможностью производства в промышленном масштабе.

Таким образом, процесс тиокарбамидного выщелачивания может рассматриваться в качестве эффективного способа гидрометаллургического производства золота и серебра из отдельных категорий руд сложного вещественного состава, переработка которых не может быть осуществлена цианированием с приемлемыми экономическими показателями. Эта технология также может быть востребована другими подотраслями цветной металлургии, где существует проблема доизвлечения благородных металлов из полупродуктов и отходов обогачительно-металлургического цикла.

Литература

Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия М.: Мир. 1968. 368.

Лодейщиков В.В., Панченко А.Ф., Хмельницкая О.Д. Тиокарбамидное выщелачивание золотых и серебряных руд. Гидрометаллургия золота. М.: Наука. 1980. 26-35.

Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии М.: Химия. 1989. 448.

Лосева О.В., Радомская В.И., Рогулина Л.И., Радомский С.М., Моисеенко В.Г. Метод пробоподготовки и определение содержания золота в упорных золотосеребряных рудах на примере месторождения Майское (Приморье). Доклады Академии наук. Т. 408. №1. 2006. 83-86.

Меретуков М.А., Орлов А.М. Металлургия благородных металлов. Зарубежный опыт. М.: Металлургия, 1991. 416.

Радомская В.И., Радомский С.М., Лосева О.В. Применение тиомочевины для концентрирования золота из вторичного сырья. Вестник ДВО РАН. № 1. 2004. 80-86.

Радомский С.М., Радомская В.И. Равновесные параметры процесса окисления благородных металлов. Естественные и техни-

ческие науки. № 4. 2010. 166-170.

Радомский С.М., Радомская В.И. Соотношение ионных и металлургических форм благородных металлов на золотосеребряном месторождении Покровское (Верхнее Приамурье). Горный информационно-аналитический бюллетень. № 1. 2013. 128-134.

Шевцова О.Н., Бек Р.Ю., Зелинский А.Г., Вайс А.А. Закономерности анодного поведения золота в кислых тиокарбамидных растворах по данным циклической вольтамперометрии и кварцевой микрогравиметрии. Электрохимия. Т. 42. № 3. 2006. 279-285.

V.I. Radomskaia, S.M. Radomskii, L.M. Pavlova. **Terms of technologies application of thiourea leaching of gold and silver**

The article describes the theoretical foundations of thiourea leaching of gold and silver, including thermodynamic and kinetic features of stable existence of their complex compounds. It is shown that the sulfides are catalysts of dissolution and thiourea leaching process may be regarded as an effective method of hydrometallurgical production of gold and silver from certain categories of ores with complex material composition, the processing of which cannot be performed by cyanidation with acceptable economic indicators.

Keywords: kinetics, gold, silver, thrust ore, leaching.

Валентина Ивановна Радомская

К.хим.н., в.н.с. лаборатории биогеохимии

Сергей Михайлович Радомский

К.геол.-мин.н., в.н.с. лаборатории рудогенеза

Людмила Михайловна Павлова

К.биол.н., зав. лабораторией биогеохимии

Институт геологии и природопользования ДВО РАН
675000, Амурская обл., г. Благовещенск, Релочный пер., 1.
Тел.: (416-2) 53-16-57.