

УДК 622.33

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ЗОЛОТА ГУМИНОВЫМИ ПРЕПАРАТАМИ

А. В. Зашихин, М. Л. Свиридова

*Институт химии и химической технологии СО РАН,
E-mail: chem@icct.ru, Академгородок, 50, стр. 24, 660036, г. Красноярск, Россия*

Представлены результаты исследования выщелачивания золота препаратами гуминовых кислот, а также стадийного фракционирования исходных и золотосодержащих препаратов указанных кислот. Содержание золота в продуктивном растворе составило до 14–30 мг/л. Химическим анализом супернатанта, полученным стадийным изменением pH раствора и последующим центрифугированием, выявлено, что в золотосодержащих кислотах присутствует как связанное с органикой золото, так и растворенное, устойчивое к осаждению при pH 2. Фракционирование исходных гуминовых кислот и последующее выщелачивание золота отдельными ее фракциями замедляет кинетику растворения, а выделенные при различных pH фракции существенно различаются по своей активности. Наиболее активна фракция, полученная центрифугированием при pH 4.6. Приведен спектр и показана кинетика растворения золота данными кислотами модифицированными цианистым комплексом.

Гуминовые кислоты, выщелачивание, золото, фракционирование

DOI: 10.15372/FTPRPI20190416

Общие тенденции развития гидрометаллургии золота с вовлечением в переработку балансового убогого золотосодержащего сырья и требованиями экологии производства определяют необходимость поиска новых эффективных реагентов для извлечения золота из недр [1]. Одной из групп веществ, результаты исследования которых могут стать основой для появления новых технологий обогащения, являются гуминовые вещества, в том числе модифицированные, и препараты на их основе [2].

Современные технологии выщелачивания основаны на применении вредных и дорогостоящих реагентов, формирующих существенные затраты на технологию производства ценного компонента и высокие экологические риски [3–5]. Гуминовые вещества просты в получении, нетоксичны, имеют высокую комплексообразующую способность и широкие возможности модифицирования [6–10]. Они могут выступать как ускорители окислительно-восстановительных реакций, служить восстановителями и основой золотосодержащих нанокompозитных материалов, близки по многим параметрам такому перспективному и инновационному веществу, как оксид графена [11–13]. В [14–20] описаны перспективность поиска способов интенсификации процессов растворения металлов и актуальность исследований процессов выщелачивания золота с применением гуминовых веществ. Модифицированию гуминовых кислот с целью увеличения их реакционной способности при выщелачивании золота посвящено мало исследований, что свидетельствует об актуальности данного направления [21].

В настоящей работе приведены результаты выщелачивания золота препаратом, содержащим щелочной раствор (рН 11, NaOH) гуминовых кислот, выделенных из угля Березовского месторождения, добавки аммиачной воды (10 % раствор), а также модифицированных цианогруппой. Твердые кислоты (влажность 7.0 %, зольность 5.4 %, общий выход 32.9 %) получены экстрагированием органической фазы 0.5 % NaOH из бурого угля Березовского месторождения последующим осаждением соляной кислотой, отмывкой, фильтрованием и сушкой осадка при температуре 40 °С.

Модифицированные цианогруппой гуминовые кислоты получены при экстрагировании гуминовых веществ из угля при избытке цианидсодержащего коммерческого реагента для выщелачивания золота зарубежного производства. Модификация рассмотрена в качестве одного из доступных направлений работы для определения возможности получения малотоксичного комплекса с низким содержанием цианида и высокой эффективностью при выщелачивании золота. Полученные на данном этапе работы гуминовые цианидсодержащие кислоты, несмотря на высокие показатели концентрации растворенного золота, показали положительные результаты при проведении теста на пары синильной кислоты. При существенном снижении концентрации цианида интенсивность выщелачивания золота снижается не прямо пропорционально. Остается возможность получить подбором расходов активных компонентов при модифицировании наиболее оптимальный состав препарата.

Методом инфракрасной спектроскопии (ИК-Фурье, спектрометр Bruker Tensor-27, КРЦКП СО РАН) получены спектры гуминовых кислот, используемых в экспериментах по выщелачиванию (рис. 1). Исследования методом ИК твердых образцов золотосодержащих кислот не выявили видимых отличий от ее нативных образцов.

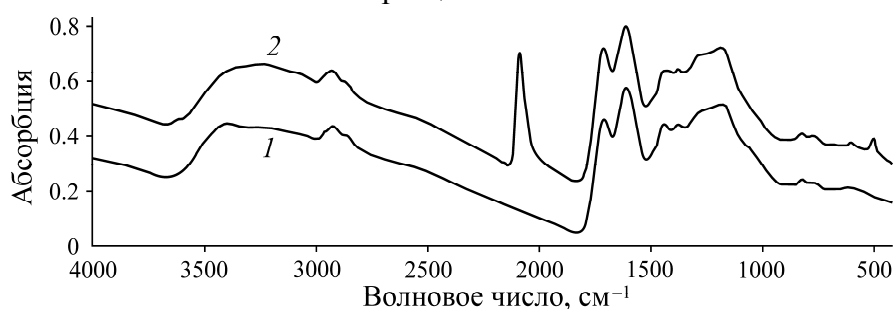


Рис. 1. ИК-спектры гуминовых кислот: 1 — исходная; 2 — модифицированная цианистым комплексом

На ИК-спектре, характеризующем исходные кислоты, выделяются два участка: первый в области частот колебаний 700–1800, второй — 2600–3500 см⁻¹ (рис. 1, кривая 1). К наиболее характерным полосам и областям поглощения, определяющим построение выделенных гуминовых кислот, можно отнести следующие: 1610 см⁻¹ — ароматическая каркасная часть, колебание связи С=С бензоидных ароматических соединений; 1715 см⁻¹ — валентные колебания связи С=О карбонильной и карбоксильной групп в составе карбоновых кислот; 3600–3300 см⁻¹ — гидроксильные группы ОН, связанные межмолекулярными водородными связями; 2930 см⁻¹ — метильные СН₃ и метиленовые группы СН₂; 1380–1370 см⁻¹ — метиленовые группы алифатических структур; 1200 см⁻¹ — деформационные колебания атомов карбоксильной группы. Отсутствие полос в области 3500–3700 см⁻¹ свидетельствует о разупорядоченной структуре воды [22–27]. Отличительная способность второго спектра — наличие сильной полосы в области 2080 см⁻¹, характерной колебаниям С≡N (рис. 1, кривая 2).

Исходное металлическое золото, подвергающееся выщелачиванию, получено растворением концентрированной азотной кислотой свинца и сопутствующих примесей из золото-свинцового сплава. При этом образуются хлопьевидные агрегаты золота, состоящие из тонких (толщиной < 1 мкм) вытянутых до нескольких десятков микрон (рис. 2). Подготовленные частицы металла имеют существенно большую удельную площадь поверхности в сравнении с самородными и быстрее растворяются. Это позволяет сократить время проведения экспериментов и имитировать микронный грансостав растворяемого ценного компонента.

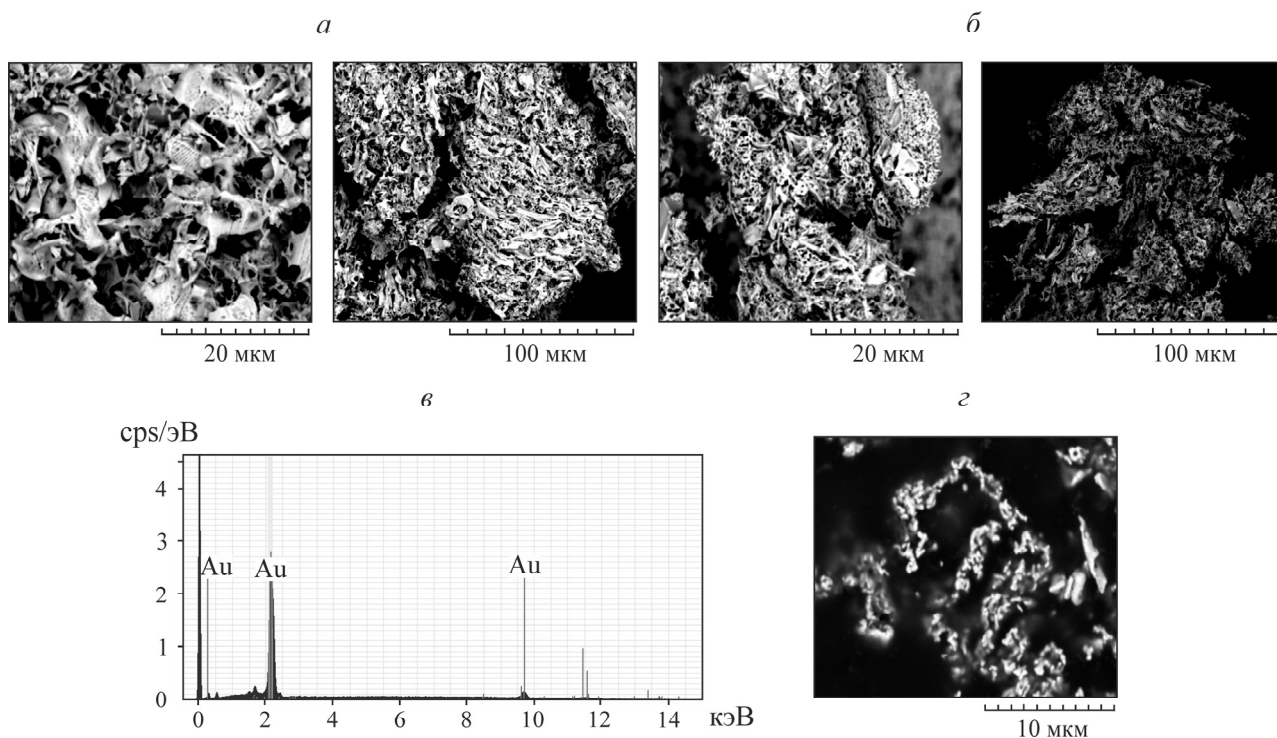


Рис. 2. Микроскопические снимки (Hitachi TM-3000): *а* — исходного образца золота; *б* — после взаимодействия с выщелачивающим препаратом; *в* — спектр с поверхности образца; *г* — снимок поверхности аншлифа

Исследуемый препарат гуминовых кислот с аммиачной водой выбран на основании предварительно выполненной серии поисковых опытов с применением в качестве самостоятельных добавок йодида калия, перманганата калия, тиосульфата натрия и роданида аммония. Только последние два вещества позволили растворить золото до 0.2 и 1.1 мг/л при прочих равных условиях. По данным анализов методом атомной абсорбции, при использовании аммиачной воды в препарате получены растворы, содержащие до 14 мг/л золота.

Как показали результаты химического анализа продуктивных растворов методом атомной абсорбции (спектрометр Perkin Elmer A Analyst 400) при выщелачивании золота аммиаксодержащим препаратом гуминовых кислот с интенсивным барботированием раствора воздухом и микроскопический анализ структуры частиц золота до и после выщелачивания (рис. 2*а, б*), происходит разрушение его структуры и частичный переход металла в жидкую фазу. Отметим, что отдельно компоненты раствора не приводят в наблюдаемом диапазоне времени к заметному методом атомной абсорбцией растворению металла и только их совместное взаимодействие способствует динамичному выщелачиванию.

Кинетика выщелачивания золота показана на рис. 3. В [21] продемонстрирована возможность выщелачивания золота в похожих условиях.

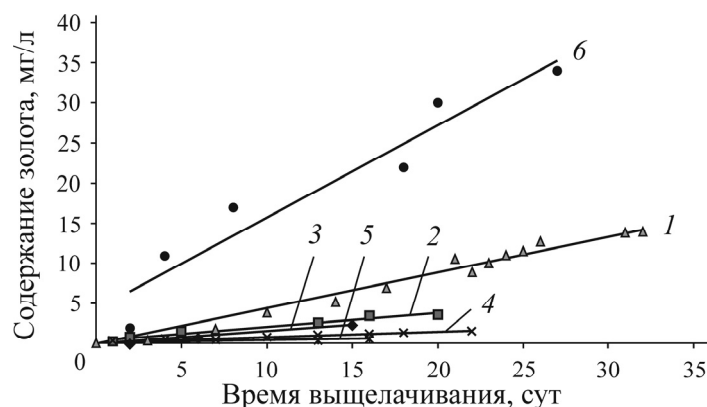


Рис. 3. Кинетика выщелачивания золота аммиаксодержащими препаратами: 1 — исходных гуминовых кислот; 2–5 — фракциями кислот, выделенными при рН 4.6, 5.6, 3.6, 2.5; 6 — модифицированным препаратом гуминовых кислот, содержащих группировку $C \equiv N$

Выполнена серия экспериментов по фракционированию золотосодержащих гуминовых кислот стадийным изменением кислотности [28, 29] и определению содержания золота в надосадочной жидкости после центрифугирования (3000 об./мин, 15 мин) (рис. 4).

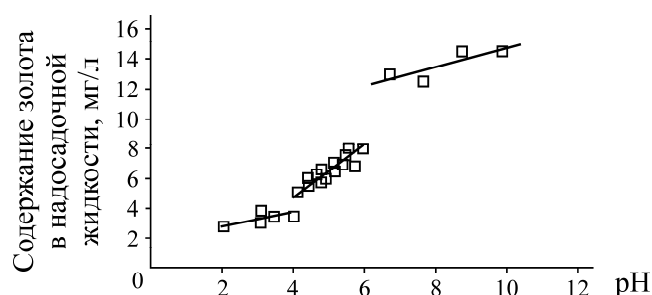


Рис. 4. Изменение содержания золота в супернатанте в зависимости от рН

Видимое образование осадка с использованием центрифугирования происходит при рН 2–6. Содержание золота в надосадочной жидкости снижается с 12.5–14.5 до 2.8–8.0 мг/л в диапазоне рН 6.7–10 и 2–6 соответственно. Это свидетельствует о наличии в продуктивном растворе большей части связанной формы золота с гуминовыми кислотами (в пересчете на количество металла около 80%). Оставшаяся часть металла (~20%) не извлекается из кислого раствора центрифугированием при рН 4 и менее, несмотря на продолжение образования осадка до рН 2.

Проведены исследования кинетики выщелачивания золота с применением отдельных фракций гуминовых кислот, выделенных центрифугированием при рН 5.6, 4.6, 3.6 и 2.5 (рис. 3, линии 2–5). Показано, что влияние фракционирования на эффективность выщелачивания существенно, а именно разделение на фракции и их обособленное применение замедляет кинетику выщелачивания золота. По влиянию на кинетику выщелачивания значения рН выделенных фракций можно расположить в следующем порядке $4.6 > 5.6 > 3.6 > 2.5$.

ВЫВОДЫ

При осаждении кислот из продуктивных золотосодержащих растворов в осадок переходит большая часть растворенного золота, а в надосадочной жидкости остается некоторое количество металла. Оставшийся металл не связан с кислотами и находится в переходной форме.

Это свидетельствует о наличии двух форм растворенного золота — связанного и несвязанного с гуминовыми кислотами. Золото образует комплексы преимущественно с фракцией, выделенной в диапазоне рН 5.6–4.6.

Модифицирование гуминовых кислот цианистым комплексом дает возможность увеличить содержание растворенного золота в продуктивном растворе с 14 до > 30 мг/л при прочих равных условиях. Это позволяет выделить препарат для дальнейших исследований.

Показано, что гуминовые кислоты не только проявляют сорбционные свойства и могут использоваться в технологии как концентрирующиеся при коагуляции в кислой среде сорбенты, но и являются источниками микропримесей, катализирующих процесс растворения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Минеев Г. Г.** Биометаллургия золота. — М.: Metallurgy, 1989. — 160 с.
2. **Минеев Г. Г., Панченко А. Ф.** Растворители золота и серебра в гидрометаллургии. — М.: Metallurgy, 1994. — 240 с.
3. **Mpinga C. N., Eksteen J. J., Aldrich C., and Dyer L.** Direct leach approaches to platinum group metal (PGM) ores and concentrates, *J. Min. Eng.*, 2015, Vol. 78. — P. 93–113.
4. **Aylmore M. G.** Alternative lixiviants to cyanide for leaching gold ores, *Gold Ore Processing*, 2016. — P. 501–541.
5. **Бахир В. М., Бучихин Е. П., Нестеров К. Н., Пальваль И. А.** Переработка хвостов обогащения россыпных месторождений золота (черных шлихов) йод-йодидными растворами // *Золотодобыча*. — 2018. — № 4. — С. 10–15.
6. **Перминова И. В.** Анализ, классификация и прогноз свойств гуминовых кислот: дис. ... д-ра хим. наук. — М., 2000. — 359 с.
7. **Мальцева Е. В.** Физико-химические свойства гуминовых кислот, модифицированных методом механоактивации каустобиолитов, и их взаимодействие с биоцидами: дис. ... канд. хим. наук. — Томск, 2010. — 127 с.
8. **Куликова Н. А.** Защитное действие гуминовых веществ по отношению к растениям в водной и почвенной средах в условиях абиотических стрессов: дис. ... д-ра биол. наук. — М., 2008. — 302 с.
9. **Лиштван И. И., Капуцкий Ф. Н., Янута Ю. Г., Абрамец А. М., Монич Г. С., Навоша Ю. Ю., Стригуцкий В. П., Глухова Н. С., Алейникова В. Н.** Гуминовые кислоты. Спектральный анализ и структура фракций // *Вестн. БГУ. Сер. Химия. Биология. География*. — 2012. — № 1. — С. 18–23.
10. **Klučáková M. and Nováčková K.** Comparison of thermal and chemical stability of Cu-humic complexes, *J. of Soils Sediments*, 2014, Vol. 14. — P. 360–367.
11. **Zhong T., Qu Y., Huang S., Li F.** Electrochemical studies of cytochrome c on gold electrodes with promotor of humic acid and 4-aminothiophenol, *Microchim Acta*, 2007, Vol. 158. — P. 291–297.
12. **Lesnichaya M. V., Aleksandrova G. P., Dolmaa G. Sapozhnikov A. N., Nomintsetseg B., Sukhova B. G., Regdel D., and Trofimova B. A.** Features of gold nanoparticle formation in matrices of humic substances of different origin, *Dokl Chem*, 2015, Vol. 460, No. 13. — P. 13–16.
13. **Баскаков С. А., Лобач А. С., Васильев С. Г., Дремова Н. Н.** Особенности высокотемпературной карбонизации гуминовых кислот и композита гуминовых кислот с оксидом графена // *Химия высоких энергий*. — 2016. — Т. 50. — № 1. — С. 46–53.
14. **Филиппов А. П., Нестеров Ю. В.** Перспектива применения гуминовых веществ в гидрометаллургии // *Химическая технология*. — 2001. — № 5. — С. 29–32.
15. **Куимова Н. Г., Павлова Л. М.** Перспективы использования биосорбентов в процессах извлечения благородных металлов // *Плаксинские чтения – 2012: Современные методы технологической минералогии в процессах комплексной и глубокой переработки минерального сырья*. — Петрозаводск: КНЦ РАН, 2012. — С. 323–326.

16. **Радомская В. И., Павлова Л. М., Носкова Л. П., Иванов В. В., Поселюжная А. В.** Взаимодействие торфа и его составляющих с ионами золота и палладия в водных растворах // *Химия твердого топлива*. — 2015. — № 3. — С. 28–38.
17. **Путилина В. С., Галицкая И. В., Юганова Т. И.** Влияние органического вещества на миграцию тяжелых металлов на участках складирования твердых бытовых отходов: аналитич. обзор / ГПНТБ СО РАН; ИГЭ РАН. — Новосибирск, 2005. — 100 с.
18. **Bin Xu, Yongbin Yang, Qian Li, Wei Yin, Tao Jiang, and Guanghui Li.** Thiosulfate leaching of Au, Ag and Pd from a high Sn, Pb and Sb bearing decopperized anode slime, *Hydrometallurgy*, 2016. — P. 278–287.
19. **Фазлуллин М. И.** Кучное выщелачивание благородных металлов. — М: АГН, 2001. — 647 с.
20. **Дударчик В. М., Смычник Т. П., Скаковский Е. Д.** Исследование фракций торфяных гуминовых кислот и продуктов их деструкции методом ¹H ЯМР-спектроскопии // *Химия твердого топлива*. — 1997. — № 5. — С. 96–101.
21. **Минеев Г. Г., Жучков И. А., Пунишко О. А., Минеева Т. С., Аксенов А. В.** Биометаллургические и химические методы извлечения золота и серебра из нетрадиционных руд, концентратов и техногенного сырья // *Цв. металлургия*. — 2005. — № 2. — С. 8–16.
22. **Ненахов Д. В., Котов В. В., Стекольников К. Е., Селеменев В. Ф., Карпов С. И., Лукин А. Н.** Определение состава препаратов гуминовых кислот различной чистоты методами спектроскопии // Сорбционные и хроматографические процессы. — 2009. — Т. 9. — Вып. 5. — С. 665–670.
23. **Пурьгин П. П., Потапова И. А., Воробьев Д. В.** Гуминовые кислоты: их выделение, структура и применение в биологии, химии и медицине. — Самара: СГМУ. <http://www.sworld.com.ua/simpoz3/92.pdf>.
24. **Карпюк Л. А., Калакин А. А., Перминова И. В., Пономаренко С. А.** Получение метоксисилильных производных гуминовых кислот с использованием 3-изоцианатопропилтриметоксисилана // *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*. — 2008. — Т. 49. — № 6. — С. 395–402.
25. **Королев А. Н., Лещенко Л. А.** Фракционирование гуминовых и гиматомелановых кислот почв // *Научно-методический электронный журн. "Концепт"*. <http://e-koncept.ru/2014/54515.htm>.
26. **Орлов Д. С.** Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. — М.: МГУ, 1990. — 326 с.
27. **Орлов Д. С., Розанова О. Н., Матюхина С. Г.** Инфракрасные спектры поглощения гуминовых кислот // *Почвоведение*. — 1962. — № 1. — С. 17–25.
28. **Лиштван И. И., Стригуцкий В. П., Янута Ю. Г., Абрамец А. М., Навоша Ю. Ю., Глухова Н. С., Алейникова В. Н.** Трансформация систем полисопряжения гуминовых кислот в процессе метаморфизма каустобиолитов // *Химия твердого топлива*. — 2012. — № 3. — С. 14–19.
29. **Лиштван И. И., Капуцкий Ф. Н., Абрамец А. М., Янута Ю. Г., Монич Г. С., Алейникова В. Н., Глухова Н. С.** Фракционирование гуминовых кислот как метод получения стандартизованных гуминовых материалов // *Вестн. БГУ. Сер. Химия. Биология. География*. — 2012. — № 2. — С. 7–11.

*Поступила в редакцию 03/IV 2019
После доработки 12/VI 2019
Принята к публикации 03/VII 2019*