

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ
УЗБЕКИСТАН**

**ТАШКЕНТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АБУ РАЙХОНА БЕРУНИ**

Степанов Б.А.

МЕТАЛЛУРГИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Конспект лекций

Ташкент – 2000 г.

Металлургия благородных металлов. Конспект лекций. Б.А.Степанов;
Ташк. гос. техн. ун-т. Ташкент, 1999 г.

Конспект лекций содержит краткие сведения о современных способах извлечения золота, серебра и платиноидов из руд, концентратов и шламов медеаффинировочных цехов: предварительного дробления и измельчения руды, извлечения крупного золота отсадкой с переработкой на месте золотой головки, флотации арсенопирита с ассоциированным золотом, автоклавного вскрытия и тиомочевинного выщелачивания золота из арсенопиритных концентратов, электроосаждения золота и серебра, гипохлоритного обезвреживания цианистых хвостов.

Конспект лекций составлен по программе учебной дисциплины "Металлургия благородных металлов", предусмотренной учебным планом подготовки бакалавров по направлению "Металлургия".

Кафедра "Обогащения и Metallургии"
горно-геологического факультета.

Илл. 34. Таб.8. Библиограф. список 8 назв.

Ташкентский государственный технический
университет, 1999 г.

Лекция 1. Благородные металлы, их роль в народном хозяйстве. История металлургии благородных металлов. Золото Узбекистана.

Группу благородных металлов в таблице Д.И. Менделеева составляют Au, Ag, Pt и её спутники: Pd, Ir, Os, Ru, Rh.

Малое содержание драг-металлов в земной коре и большие затраты на их извлечение обусловили высокую стоимость на мировом рынке, а высокая химическая стойкость и неизменность веса (массы) и внешнего вида предопределили использование флагамена благородных металлов - золота - в качестве валютного металла (в древности таким металлом было серебро). Все государства издревле предпочитают материализовывать прибыльную экономику в виде слитков золота в банках.

Другие области применения золота (ювелирное дело, зубопротезирование и антикоррозионные покрытия точных приборов) потребляют около 20 % металла. Серебро в недавнем прошлом употреблялось в основном для изготовления посуды (серебро, как известно, является сильным бактерицидом), мелкой разменной монеты, утвари и различных украшений. За последнее время бытовое потребление серебра резко сокращено, но выросло его использование в производстве светочувствительных эмульсий в фото- и кинематографии, катализаторов, противокоррозионных покрытий (в виде сплавов электротехнической и радиотехнической промышленности).

Природа, сохранив платине, палладию и остальным платиноидам характерные свойства благородных металлов, наделила их уникальными только "платиноидными" свойствами, что определило их промышленную направленность (устойчивость в концентрированных кислотах, жаростойкость и др.): термпары, химическая посуда, катализаторы в реформинг-процессах (переработка нефтепродуктов).

Среди немногих металлов золото находится в природе в самородном состоянии. Крупные самородки привлекали внимание человека в далекие времена цветом (золото единственный из металлов имеет желтый цвет), блеском (золото не окисляется на воздухе) и высокой плотностью ($19,1 \text{ г/см}^3$). Вес самородка золота на ладони символизирует силу богатства в обществе.

Точные сведения о добыче золота относятся к 4000 - 5000 годам до нашей эры ассирийцами, вавилонянами, греками и позже римлянами. Добыча и освобождение золотин от пустой породы проводилось исключительно вручную, а поиск золотых месторождений производился по типу цветов растений на поверхности.

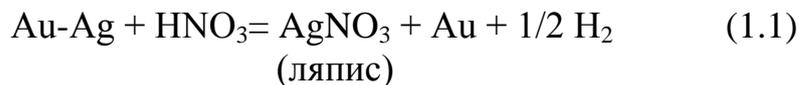
Сначала вручную отмывали в плошках золотинки от песка. Затем, обнажив жилу, забивали в трещины деревянные колышки, которые заливали растительным маслом из ведерок, изготовленных из тыквы.

Поджигали. После сгорания масла поверхность раскаленного выхода кварцевой жилы поливали водой. Жила растрескивалась. Разбирали растрескивавшиеся слои, которые укладывали на волокуши и ползком тащили к выходу на поверхность.

Куски руды дробили в каменных толчеях, измельчали в жерновах или ступах, измельченную руду промывали в лотках у ручьев и т.д. Затем стали улавливать золотишки на овечьих шкурах (золотое руно) или примитивных шлюзах (наклонных столах, покрытых матами из камыша).

Естественно, на золотых приисках работали исключительно рабы или смертники (рудник Кармазар под Ходженгом, Мурунтау и т.д.).

В древнем Египте были известны приемы плавки золота, и даже его рафинировки (очистки) путем купеляции (избирательного всасывания) окислов благородных металлов плавильным сосудом из костяной золы (капели). Древним был также известен кислотный способ разделения золота и серебра в сплавах (рудное золото):



Более 2000 лет тому назад был известен арабам (алхимикам) коллектор (вещество, концентрирующее мелкие золотишки) - жидкая ртуть, смачивающая золото (метод амальгамации). Кстати, ртуть является единственным металлом в жидкой форме при нормальной температуре. В средние века энциклопедия металлургических знаний (по-нашему, металлургия благородных металлов) дополнилась трудами алхимиков по химии благородных металлов, вместо рукотворного золота человечество получило металлургию драг-металлов. Словом, нет худа без добра.

В эпоху возрождения для увеличения добычи золота, в связи развитием промышленности (увеличение добычи за счет контингента пленников имеет свой предел - рост расходов на провиант рабочей силы) созданы установки гидравлической промывки россыпей.

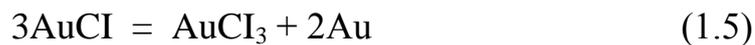
В XV - XVI вв. введено мокрое измельчение руд в точках с последующей промывкой и амальгамацией (в емкость с тяжелыми остатками (песками) добавляли "полстакана" ртути, перемешивали, собирали со дна золотую амальгаму, отжимали через суконный фильтр свободную ртуть, отгоняли остатки ртути и получали "золотой песок").

Добыча золота стала расти с открытием Америки. Там индейцы преуспели в добыче самородной платины (платина переводится, как серебрецо). В Бразилии были открыты богатейшие россыпи. Следующий период подъема золотодобычи - открытие богатейших россыпей на Урале и в Сибири в начале XIX века, рудных месторождений в Калифорнии (1848г.) и в Австралии (1851 г.).

Человечество входит в эпоху капитализма. Всплеск торговли. Появилась острая потребность в валютном золоте (золотые слитки и сегодня хранятся в банках). Отработаны богатые россыпи. Для переработки бедных россыпей механизировать добычу и промывку песков. Строятся механические амальгамационные фабрики для обработки руд в коренных месторождениях. Сульфидные руды и штуфные концентраты обжигают в кучах и печах-пещерах (выжигают серу). Золото извлекают хлоринацией:



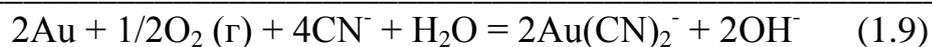
При хлорирующем обжиге золото диспропорционирует:



Часть упорных сульфидных руд перерабатываются на металлургических заводах: плавкой на штейн (медный завод (медь-коллектор золота)), плавкой на черновой свинец (свинцовый завод (свинец-коллектор серебра)).

Резкий и длительный подъем золотой промышленности начался сто лет, назад с открытием крупнейших в мире месторождений коренных руд в Южной Африке (конгломераты Рэнда в Трансваале), где до сих пор добывают больше половины мировой добычи (ЮАР - валютный цех капиталистических стран).

До сих пор извлекалось только видимое золото (мелкое золото, вплоть до атомарного (дисперсное золото)) не извлекалось. Русский ученый Багратион П.Р. (внук известного полководца времен войны 1812 г.) разработал метод выщелачивания золота в растворах кислорода и цианида:



Кислород - акцептор (поглотитель электронов), окислитель, цианистый натрий - комплексообразователь.

Золото из цианистых растворов выделяется методом цементации цинком:



По иронии судьбы первый цианистый завод был построен в 1890 г. в Ю. Африке, в России, на родине процесса цианирования, только в 1897-1898 гг. в Березовске (под Екатеринбургом) и в Кочкаре (Южный Урал), которые работают и по сей день (правда в Березовске цианирование заменено флотацией). С цианированием связано извлечение золота из кварцевых руд месторождений, близких к полному истощению.

Максимальная добыча золота достигала 1300 т. в год. Мировые производители золота: ЮАР, США, Австралия, Канада, Россия, Узбекистан. Золотоизвлекающие заводы Узбекистана расположены по шелковому пути: Чадак, Ангрен, Марджанбудақ, Зеравшан и Учкудук. Имеются два аффинажных заводы (в Алмалыке и Зеравшане), один ювелирный завод в Зеравшане.

Лекция 2. Физико-химические свойства золота и серебра. Сплавы золота и серебра.

Золото имеет две степени окисления: 1 и 3. Стандартные потенциалы золота:

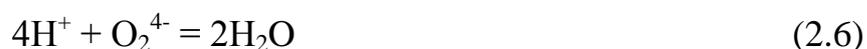


Как следует из значений E_0 , золото является самым благородным металлом; в растворах золото находится в основном в одновалентном виде,

Золото в чистых кислотах не растворяется, растворяется только в царской водке:



+



^
царская водка

с образованием ауохлористоводородной кислоты. Так как адская смесь кислот растворяет золото, царя металлов, то за ней прижилось название царской водки. Интересно распределение обязанностей между кислотами в смеси: азотная кислота - окислитель, соляная кислота - комплексообразователь.

Известны два кислородных соединения золота: закись Au_2O и окись Au_2O_3 . Закись золота распадается при нагреве до 200°C без всяких восстановителей:

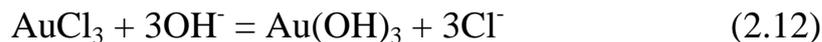
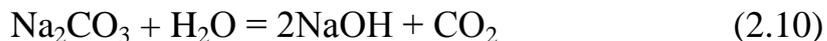


На то оно и золото. Оксид золота Au_2O_3 восстанавливается в токе водорода или CO при слабом нагреве:

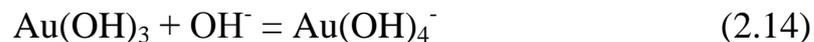


Так как кислородные соединения золота получаются из соответствующих гидроксидов (AuOH и $\text{Au}(\text{OH})_3$), то их считают промежуточными соединениями золота.

Гидроксиды золота получают действием карбонатов щелочных металлов на хлориды золота:



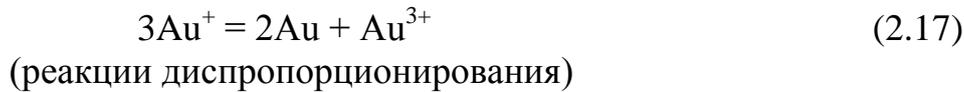
В избытке OH^- гидроксиды золота растворяются с образованием ауридов и ауридов:



Если обработать раствор хлорного золота карбонатом аммония, то можно получить, так называемое гремучее золото $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot (\text{NH}_3)_4$,



которое самопроизвольно взрывается при нагреве до 145°C. Соли золота (1) неустойчивы и быстро разлагаются:



Золото взаимодействует с галогенами Г (хлором, бромом и йодом) с образованием моногалогенидов AuГ, которые растворяются в галогенидах щелочных металлов с образованием комплексов:



или разлагаются:



Тригалогениды золота растворимы в воде, с соответствующими кислотами образуют комплексные кислоты золота:



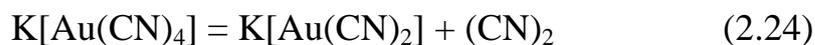
соли которых называются ауратами. С галогенидами щелочных металлов тригалогениды образуют сразу аураты:



что используется в так называемой хлорной металлургии: в начале века металлургию благородных металлов делили на три части: амальгамация (извлечение свободного золота), цианирование и хлоринация (извлечение полураскрытого золота). Тригалогениды золота также разлагаются по схеме:



Из различных комплексных цианидов наиболее устойчив цианистый комплекс золота (1):

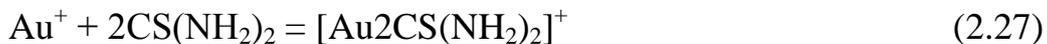


с образованием газообразного продукта восстановления золота $(\text{CN})_2$, известного под названием дициана. Цианистый комплекс золота (1)

устойчив только в щелочной среде, как и цианиды щелочных металлов (растворители золота). В кислой среде они разлагаются с образованием нерастворимого цианида золота и летучей синильной кислоты, являющейся одним из известных токсических веществ:



Поэтому цианирование руд ведут только в щелочной среде. Золото (1) образует устойчивые комплексы с другим промышленным растворителем золота - тиомочевинной $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ комплекс катионного типа $[\text{Au}_2\text{CS}(\text{NH}_2)_2]^+$:



но не в щелочной, а в кислой средах, что используется при выщелачивании золота из кислых кеков автоклавного вскрытия золотосодержащих арсенопиритов.

Ионы золота (1) образуют также комплексы с роданидами, гипосульфидами и даже с сульфидными анионами.

Серебро по физико-химическим свойствам отличается от золота. Хотя в соединениях серебро обычно одновалентно, но известно серебро (II) и серебро (III). Металлическое серебро жадно растворяет кислород в расплавленном виде. Растворимость кислорода пропорциональна парциальному давлению кислорода в степени $1/2$ - $P_{\text{O}_2}^{1/2}$. Вблизи 400°C наблюдается минимальная растворимость кислорода. Кислород растворяется не в молекулярном виде, а в виде оксида серебра Ag_2O . При охлаждении кислород выделяется из серебра, образуя на его поверхности мини-кратеры.

Серебро образует три оксида: Ag_2O , AgO и Ag_2O_3 . Последний оксид неустойчив. Закись серебра "по рецепту золота" получается из его гидроксида:



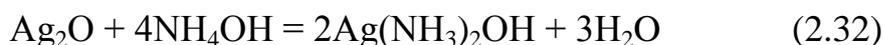
Ag_2O при нагреве до 200°C разлагается:



а при нагреве до 40°C легко восстанавливается водородом



растворяется в растворе аммиака

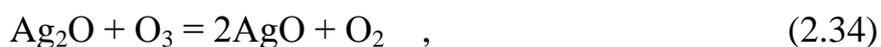


с образованием катионного комплекса с аммиаком $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, который является сильным окислителем. В избытке аммиака образуется фульминат серебра - сильно взрывчатая смесь нитрида Ag_3N и амида Ag_2NH серебра.

Другой окисел серебра AgO получают действием озона на серебро



или закись серебра

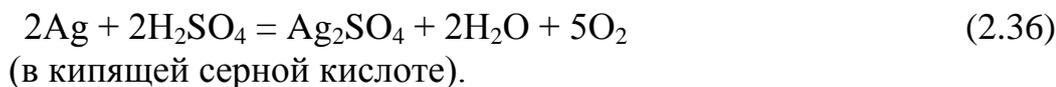


а также может быть получена при анодном окислении серебра в разбавленной серной кислоте. При нагревании до 100°C разлагается на элементы, при 110°C - взрывается.

Нитрид серебра AgN_3 получают при добавке в аммиачный раствор Ag_2O ацетона или спирта. Нитрид серебра взрывается при нагреве или интенсивном освещении. При действии гидразина на аммиачный, раствор Ag_2O гидразина образуется его азид AgN_3 . Азид серебра при нагреве выше 250°C разлагается с выделением азота и даже взрывается.

С серебром углерод образует карбид Ag_2C_2 , взрывающийся при 140°C , с фосфором - фосфиды Ag_3P , AgP , Ag_2P_3 и AgP_2 .

В азотной к серной кислотах серебро растворяется без окислителя:



Нитрид серебра применяют при получении других соединений серебра, серебрения зеркал, в производстве фотоматериалов, в медицине. Все галогениды серебра применяют в фотографии.

Серебро, в отличие от золота, в природе встречается в виде сульфида Ag_2S , который также растворяется в цианиде;



Реакция обратима, поэтому серебро при цианировании извлекается не полностью. Есть другое объяснение низкого извлечения серебра в цианистый раствор:



В природе и в виде изделий серебро и золото встречаются в основном в сплавах, в последнем случае различные присадки металлов придают необходимые свойства. Например, медь вводят в состав лигатуры монетных и ювелирных сплавов с целью снижения их износа в обращении. Золото с серебром и медью образуют ряд твердых растворов, поэтому при попутном извлечении золота и серебра из медных руд золото и серебро передвигаются по технологической цепочке вместе с медью.

В других сплавах золото образует химические соединения и эвтектики, например, в сплаве золота и свинца. Добавка свинца к золоту снижает температуру расплава, что используется в тигельной плавке проб в пробирном анализе. Добавка к рафинируемому черновому свинцу, наоборот, тугоплавкого компонента - цинка повышает температуру сплава, что используется в обеззолочении свинца: всплывшая цинковая пенка на поверхности свинца снимается шумовкой и отправляется на извлечение золота и серебра. В сплавах золота с ртутью образующиеся химические соединения снижают растворимость золота в ртути до 0,13 %.

Серебро сплавляют с другими металлами в целях придания ему твердости и устойчивости к воздействию элементарной серы.

Лекция 3. Форма нахождения золота и серебра в рудах. Подготовка руд к переработке

Содержание золота в земной коре ~ 5 мг/т (содержание золота в отличие от большинства металлов, в различных продуктах измеряется в г/т, а не в %), что в 20 раз меньше, чем серебра и в 200 раз меньше, чем ртути.

Золото в природе встречается только в двух видах: в самородном состоянии в виде металлического золота или гораздо реже, в виде химического соединения с теллуrom (аналогом серы), называемого теллуридом золота, соединения прочного, не растворяющегося даже в цианиде.

Самородное золото находится как в жилах, так и в россыпях. В жилах коренных месторождений золото частично рассеяно в виде свободных частиц различной величины и формы (в каждом месторождении свое распределение золотин по крупности). Жилы в основном кварцевые. Остальное золото ассоциировано с сульфидами, содержащимися в жилах: арсенопирит, стибнит, пирит, галенит, цинковая

обманка и др. В этих минералах золото либо рассеяно по всей массе минерала (такие сульфиды обычно являются природными сорбентами золота, например, стибнит сорбирует золото из морской воды), либо в форме золотых пленок на поверхности сульфидов. Такое золото называется связанным золотом.

В россыпях, являющихся продуктом эрозии коренных месторождений, золото находится исключительно в свободном металлическом состоянии и лишь смешено с песком.

Жильное золото извлекается после предварительного дробления и тонкого измельчения руды с помощью механических и химических процессов. Такое золото называется рудным. Россыпное золото отделяется от песка простой промывкой золотоносной массы.

Как известно, мы, металлурги, делаем все то, что сделала природа при образовании месторождений различных металлов, только в обратном порядке. Рассеянное свободное золото концентрируем в богатые продукты путем отсадки, перечистки на концентрационных столах (золотая головка), ассоциированное золото собираем в концентраты с помощью флотации, золотую головку и флотоконцентраты, отправляем на соответствующие заводы на попутное извлечение золота и серебра.

Но вот что делать, если золото в месторождении в основном связано с арсенопиритом, мышьяковых заводов практически нет (мышьяк никому не нужен), а медеплавильные заводы отказываются перерабатывать такие мышьяковые флюсы? Нужно перерабатывать на месте. Каким путем? Обжигом. Дорогое удовольствие - необходима очистка отходящих газов от мышьяка, захоронение мышьяковых окислов и т.д. Эврика! Свариваем скородит в автоклаве: скородит $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ трудно растворим - остается в твердом. Серу окисляем до элементарной. Дисперсное золото при этом рассыпается. Можно его выщелочить тиомочевинной: среда кислая.

Наряду с химическим составом золотин в гидрометаллургии большое значение имеет их крупность и форма. В рудах основное количество золота - мелкое золото с высокой развитой поверхностью, что благоприятствует его выщелачиванию. Неправильная форма золотин, крючковатость облегчает улавливание золотин на ворсинистых шлюзах. Допустимая максимальная крупность золотин ограничена. Дело в том, что продолжительность выщелачивания рассчитана на фракцию с максимальным выходом. Крупные золотины не успевают раствориться. Поэтому все крупное золото должно выделяться отсадкой в замкнутом цикле мельница - классификатор. Много хлопот с так называемым "золотом в рубашке" - золотинами, покрытыми слоем оксида железа, который препятствует доступу растворителя при выщелачивании.

Из серебряных руд добывается всего 20 % серебра, остальная часть извлекается при комплексной переработке руд цветных металлов: свинцово-цинковых, медных, золотых, оловянистых и др. Серебро, в

отличие от золота, чаще всего встречается в рудах в виде минералов (химических соединений), в основном, в виде аргентита Ag_2S . Основные минералы серебра: роговое серебро (кераргирит) AgCl (окисленные руды), теллурид серебра (гессит) Ag_2Te , двойные сульфиды (прустит $3\text{Ag}_2\text{S}\cdot\text{As}_2\text{S}_3$, пираргирит $3\text{Ag}_2\text{S}\cdot\text{Sb}_2\text{S}_3$ и др.). Содержание серебра в серебряных рудах примерно на порядок выше содержания золота в золотосодержащих рудах.

В золотых рудах серебро находится в виде золото-серебрянных сплавов (самородное золото), например, минерал электрум, содержащий 50% серебра, или в виде перечисленных выше минералов.

Так как серебро в виде минералов при измельчении руд до конца не раскрывается, то извлечение серебра всегда меньше извлечения золота. В остальном, серебро ведет себя при переработке золотосодержащих руд также, как и золото.

Самородное серебро, встречающееся в некоторых серебряных рудах, содержащих свинец, отличается от самородного золота. Кристаллы очень редки. Встречаются в виде дендритов, тонких неправильных пластин, листочков, волосовидных и проволочных форм.

Сереброизвлекательных заводов в настоящее время в республике Узбекистан нет. У наших предков они были: серебро шло на изготовление монет.

Добыча золота из россыпей составляет предмет **"золотого дела"** (Чечот Г.О. Золотое дело, т. 11, Л. 1913 г.), из руд - "Металлургии благородных металлов". Первый курс читается будущим горнякам-обогащителям, второй - металлургам по цветным металлам.

В настоящее время золото и серебро извлекаются из коренных месторождений по-старому, гидрометаллургическими методами, или с дополнением методами обогащения (так называемые, комбинированные технологические схемы). Раньше золотосодержащие руды измельчались в так называемых бегунах, которые сейчас еще используются в производстве стройматериалов: 2-3 т. колес, помещенных в чашу, вращающихся вокруг оси. Измельчение совмещали с амальгамацией: в чашу вместе с рудой подавалась ртуть; пульпа, направляемая на цианирование, предварительно проходила по амальгамационному шлюзу.

В наши дни амальгамация золотосодержащих руд по экологическим соображениям исключена. Крупное золото извлекается только путем отсадки. К другим методам обогащения относится так называемое химическое обогащение, заключающееся в совмещении цианирования и сорбции, перевода растворенного золота в смолу, выделения насыщенной смолы, сбросом хвостов сорбции в хвостохранилище, десорбции смолы растворами тиомочевины с регенерацией смолы. Другими словами, мы ведем выщелачивание золота двумя растворителями: цианидом в щелочной среде из руды, тиомочевинной в кислой среде из насыщенной

смолы. Такое совмещение позволило исключить подкисление пульпы и фильтрацию золотосодержащих пульп.

На повестку дня становится вовлечение в процесс выщелачивания другого обогатительного процесса - флотации, в связи с надвигающейся проблемой извлечения золота из упорных мышьяковистых руд, арсенопирита.

Особенностью золота также является крайняя степень рассеянности в его месторождениях. При этом сохраняется градация добываемой руды на три группы: кондиционная, забалансовая руда и пустая порода. Кондиционной рудой называется руда, содержание золота в которой соответствует кондиции, т.е. содержанию золота, при котором переработка руд экономически выгодна (по стоимости золота на мировом рынке). Забалансовые руды, содержание золота в которых, естественно, ниже кондиции, оставляются потомкам в отдельных отвалах.

В Узбекистане с 1993 г. на забалансовых рудах промышленлет знаменитая фирма Нью-Мен США (компания занимает второе место в мире по добыче золота - 150 т. в год). Фирма имеет предприятия в Индонезии и Перу. В Узбекистане Нью-Мен должна переработать за 17 лет 3 млрд. т. вскрышных руд месторождения Мурунтау. Первое золото (13 т.) получено в 1995 г. Такое количество золота составляет около 20 % годового производства Узбекистана. Нью-Мен собирается также переработать отвалы Ангренской золотоизвлекательной фабрики (ЗИФ).

В связи с указанной выше склонностью золота к рассеиванию в общепринятую рудоподготовку (дробление и измельчение руды) стало вводится усреднение руд. Дело в том, что технологические показатели металлургии золота повышаются, если на золотоизвлекательный завод (ЗИЗ) в течение длительного времени поступает руда с постоянным составом. Объясняется это просто: такая руда позволяет применять и строго выдерживать подобранный для нее технологический режим в оптимуме. При работе с рудой постоянного состава работать проще, так как оператор следит только за равномерностью поступления руды в процесс.

Обычно добыча руды производится одновременно на нескольких участках рудника с различным её составом по содержанию золота и сопутствующим компонентам, минералогическим формам, степени окисленности сульфидов и т.д. Изменяется также и состав пустой породы, влияющий, например, на расход щелочи и цианида при выщелачивании.

В основе усреднения руд лежит соблюдение приблизительной пропорциональности добычи их на разных участках с таким расчетом, чтобы смесь руд соответствовала плановым кондициям (в объединениях еще с госплановских времен установилась практика "раздачи" минимальных содержаний золота в руде). Таким образом, усреднение руд начинается еще на руднике.

Дальнейшее усреднение (перемешивание) руд происходит при прохождении их через бункерные и транспортные устройства, через питатели дробилок крупного, среднего или мелкого дробления. Выбор числа стадий дробления определяется производительностью ЗИЗ по руде: на заводах малой производительности трехстадийное дробление экономически не оправдано - дробят руду в две стадии. Дальше перемешивание продолжается в переделе измельчения - в мельнице, классификаторах (гидроциклонах).

Измельчение на золотоизвлекательных фабриках и заводах ведется в одну (гравитационные фабрики) и две стадии. Определение степени измельчения (содержания класса - 0,075 мм, в %) дело сложное. Все зависит от рода применяемых процессов. Перед гравитационными процессами измельчение одностадийное, перед химическими (цианирование) - двухстадийное. При цианировании, чем меньше частицы руды, тем полнее контакт золота с раствором, тем скорее и полнее извлечение и тем совершеннее процесс. Но измельчение в рудоподготовке является самым дорогим процессом; чем тоньше конечный продукт, тем дороже установка, больше затраты на износ частей, амортизацию и т.п. Поэтому при определении степени измельчения руды приходится считаться с экономическими соображениями, т.е. расходы на доизмельчение компенсируются стоимостью доизвлекаемого золота.

В последнее время на ЗИЗ стали переходить на одностадийное дробление, остальное дробление производят в так называемых мельницах самоизмельчения, в которых вместо шаров используется крупные куски руды, что наполовину сокращает расход дефицитных шаров.

Усреднение руд допустимо только для тех типов руд, которые могут перерабатываться по принципиально одинаковой технологии. Нельзя смешивать окисленные и сульфидные золотосодержащие руды. И последнее - постоянный состав руды после усреднения должен сохраняться не менее пяти суток.

Лекция 4. Гравитационное выделение крупного золота.

Разработка россыпей основана на принципах обогащения по удельному весу. Разработка россыпей предусматривает:

- снятие прикрывающих россыпь наносов;
- добычу золотоносных песков с их последующим обогащением.

Схема обогащения россыпей, включая операции дезинтеграции, устанавливается с учетом размываемости песков водой; а также характером и крупностью частиц золота. Степень размываемости песков зависит от содержания глины:

- 1) легкомывкие (3-10 % шламов),
- 2) среднемывкие (10-30 % шламов),

- 3) трудномывкие (30-60 % шламов),
- 4) весьма трудномывкие (60-80 % шламов).

В соответствии с категорией россыпи подбирают аппаратуру для диспергации песков, отделения крупной гали и глинистых илов, удаляемых в отвал; аппаратуру для концентрации золота выбирают с учетом крупности золотин: отсадочные машины, шлюзы и концентрационные столы.

Существуют стационарные и передвижные гравитационные установки по извлечению крупного золота из россыпей. Передвижные (плавучие) установки называются драгами. Драги движутся вдоль речушек: один сезон вверх по течению, другой - вниз. Добыча и переработка песков на драгах полностью механизирована:

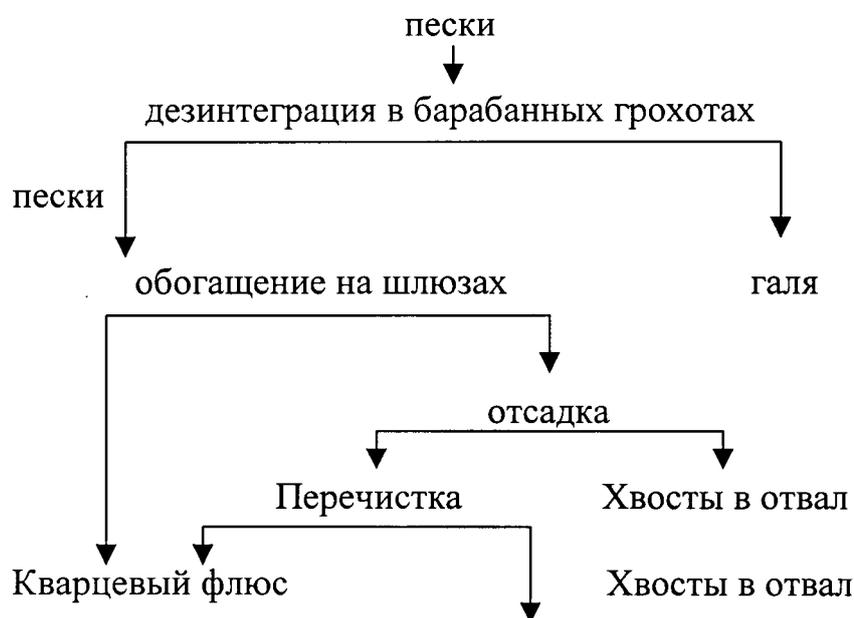


Рис.1. Принципиальная схема обогащения россыпей.

Галя собирается в специальный отвал (в будущем будет использована в качестве мелющих тел в галечных мельницах). Пески бутары обогащаются на ворсистых шлюзах, хвосты - направляются на отсадку. Шлюзовый концентрат и концентрат отсадки перерабатываются на медеплавильных заводах в качестве кварцевого флюса. Раньше такие концентраты амальгамировались. Сейчас такие концентраты лучше перечистить на концентрационных столах. Концентрат столов можно довести по кондиции до шлихового (неочищенного) золота. Это уже товарный продукт.

На современных ЗИЗ и ЗИФ количество крупного золота в среднем составляет 15-20 % от общего количества в руде: богатые участки месторождений золота отработаны. Основным аппаратом извлечения

крупного золота остается осадочная машина, установленная в замкнутом цикле мельница-классификатор:

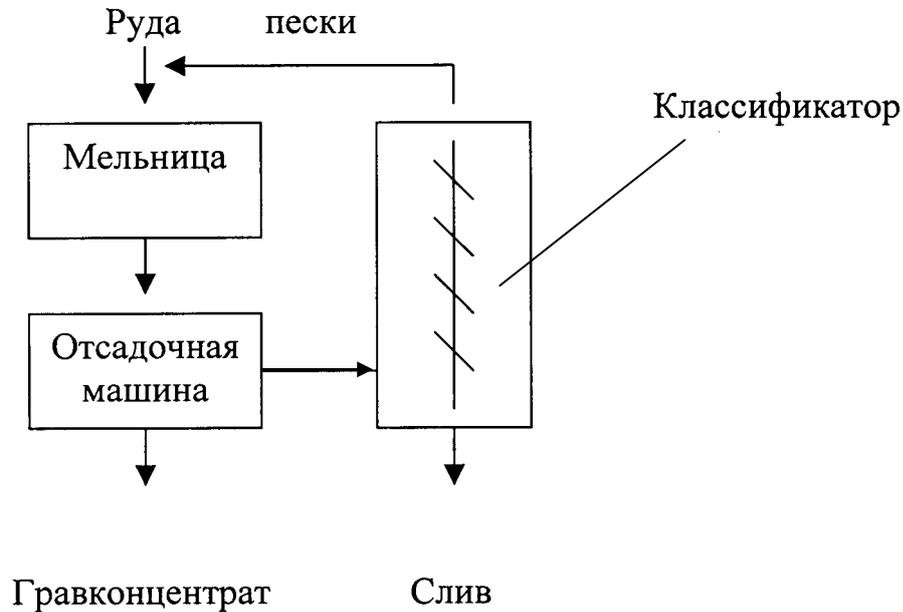


Рис. 2. Схема отсадки в замкнутом цикле мельница-классификатор

Во избежание забивки отсадочной машины щепой к горловине мельницы (в золотоизвлекающей промышленности устанавливаются мельницы с разгрузкой через решетку) привинчивают цилиндрическую или коническую бутару со спиралью внутри. Выход концентрата около 1% от количества переработанной руды. Сполоск (разгрузка) отсадочной машины через 6-8 часов.

Выделение золотин ведется в пульсационном режиме. При передвижении пульпы по постели (железная дробь, бракованные шарики подшипников, кусочки гематита, ферросилиция) происходит естественное перераспределение материала по крупности (сегрегация). В восходящем потоке воды постель и лежащие на ней тяжелые частицы разрыхляются. Тяжелые частицы остаются внизу, легкие поднимаются вверх. При нисходящем потоке расслоение ускоряется, мелкие тяжелые частички (золотины) проходят по каналам постели и разгружаются в шпичкастене. Скорость прохождения частиц через постель регулируют подачей воды (2-5 л/сек на 1 м² площади решетки).

Если разделение частиц при отсадке происходит за счет различия скоростей падения, то разделение частиц на шлюзах (наклонных стола) осуществляется из-за различия скоростей движения частиц. Тяжелые частицы в потоке пульпы оседают на поверхности, легкие уносятся или сносятся потоком пульпы. Разделение частиц проводится в турбулентном режиме, при котором у поверхности образуются завихрения, приводящие к

выбыванию зерен меньшей плотности из слоя осевших зерен (своеобразная перечистка).

Вихреобразованию способствует ворсистая или рифленая поверхность шлюзов. Для улавливания мелких золотин применяют покрытия с коротким ворсом. Если шлюзы выполняют только функцию извлечения крупного золота, то удельная нагрузка составляет 20 т/м² сут, для улавливания мелкого золота и сульфидов - 10 т/м сут. Скорость потока 0,04-0,35 м/сек.

Выход шлюзового концентрата, снимаемого с 1 м² за один сполоск на различных покрытиях составляет, кг/м²:

Парусина	0,04-0,6	Кордерой	1,5-1,8
Вельвет	0,8-1,2	Грубое сукно	2,0-2,5
Рифленая резина	1,6-2,0	Войлок	2,5-3,0

Длина шлюза определяется размером золотин: при крупном золоте шлюз короче, чем при мелком. Обычно длина шлюзов 3-4 м. Частота сполоска влияет на извлечение золота. Если сполоски редки, то начинается заиливание шлюза концентратом и шлюз перестает улавливать частицы золота. Извлечение золота повышается с увеличением числа сполосков, но содержание металла при этом падает и наоборот.

Разжижение пульпы (ж:т = 2,5:10) регулирует время прохождения частиц на столе. В густых пульпах золото не успевает осесть полностью на покрытие. С увеличением разжижения осаждение золота облегчается. С чрезмерным разжижением начинается расслоение пульпы и заливание поверхности шлюза. Глинистые руды с мелким золотом требуют большего разжижения.

Угол наклона шлюзов зависит от вида покрытия, характера обрабатываемого материала, ж:т (степени разжижения пульпы) и нагрузки на шлюз. Как правило, угол наклона устанавливается опытным путем. Увеличение нагрузки, обогащение более крупного материала, уменьшение выхода концентрата и уменьшение разжижения требуют увеличения уклона шлюза. Однако слишком "наклонять" шлюзы нельзя: при большом уклоне начинается снос золотин, т.е. снижается извлечение золота. Обычно уклон составляет 12 – 17% (120 - 170 мм на 1 м длины шлюза).

На шлюзах улавливается как чистое золота, так и золото в "рубашке", а также золотосодержащие сульфиды. По конструкции шлюзы делятся на:

- 1) стационарные, со съёмным и закрепляющемся покровом;
- 2) опрокидывающиеся: одно-двух-трех и много дековых;
- 3) ленточные, с непрерывной разгрузкой;

Шлюзы намного дешевле отсадочных машин, улавливают более мелкое золото, но трудоемки в эксплуатации и занимают много площади.

Поэтому сейчас в основном применяются отсадочные машины для извлечения крупного золота в замкнутом цикле мельница-классификатор.

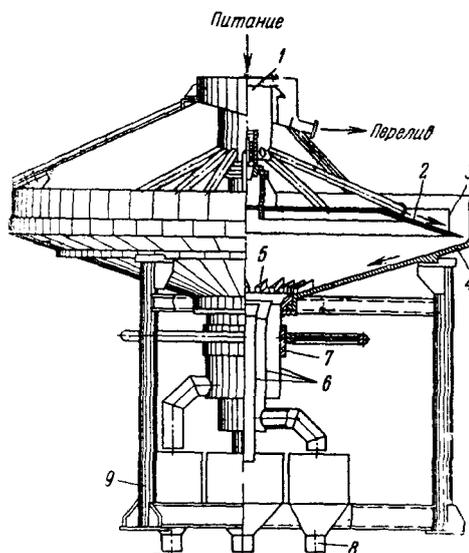
Кроме отсадочных машин и шлюзов при переработке песков россыпей широко применяются винтовые сепараторы. Породу после дезинтеграции и грохочения с определенным разжижением подают в рабочий винтовой желоб, двигаясь по которому она описывает несколько полных оборотов. При движении пульпы с большой скоростью в результате взаимодействия сил тяжести, трения, центробежной и динамического давления водного потока происходит разделение частиц. Более легкие минералы с основной массой воды устремляются к внешнему борту, стекают вниз и разгружаются по желобу. Минералы с большим удельным весом, выпадающие из потока пульпы, медленно движутся по дну желоба отдельной полосой. Концентрат и промпродукт выводят из процесса с помощью специальных отсекателей.

По сравнению с отсадочными машинами, винтовые сепараторы имеют ряд преимуществ: отсутствие движущих деталей, простота конструкции и незначительная занимаемая площадь; простота изготовления и невысокая стоимость, наглядность процесса, простота обслуживания, низкие эксплуатационные расходы, повышенная производительность, малая чувствительность к резким изменениям характера потока пульпы. Разжижение пульпы, производительность, содержание тяжелых минералов, крупность материала и другие факторы могут изменяться в широких пределах, не оказывая особого влияния на извлечение золота, качество и выход концентрата. Сепараторы можно устанавливать под барабанным грохотом с перфорацией 16 мм и меньше.

Идея выделения крупного золота в желобах далее развита в конусных сепараторах, собранных из суживающихся наклонных плоских желобов (рис. 3):

Рис. 3 Конусный сепаратор:

1 — пульподелитель; 2 — верхний распределительный конус; 3 — перфорированная кольцевая перегородка; 4 — рабочий конус; 5 — суживающиеся радиальные желоба; 6 — отсекатели; 7 — регуляторы выхода продуктов обогащения; 8 — приемники для продуктов обогащения; 9 — опорная рама



Особняком выделяются специализированные гидроциклоны для улавливания мелкого золота, отличающиеся большим углом наклона стенок днища конуса (рис. 4)

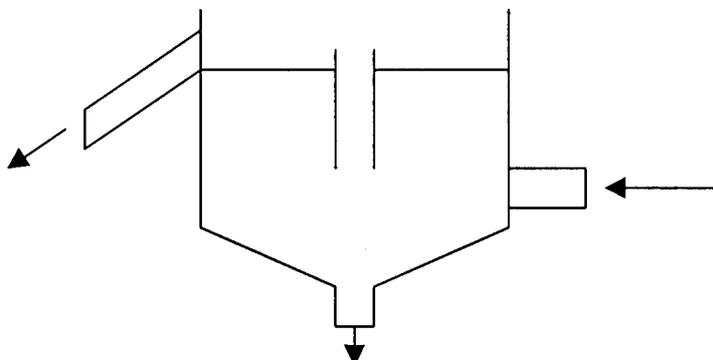


Рис. 4. Гидроциклон для улавливания мелкого золота

Лекция 5. Амальгамирование (извлечение золота амальгамной металлургией).

Извлечение золота с помощью амальгамации основано на свойстве золота давать прочные сплавы (интерметаллические соединения) или растворы с ртутью, называемые амальгамой. Это один из древних способов получения золота (известный со времен алхимиков), бывший в течение долгого времени единственным и главным способом извлечения золота из руд.

В смысле амальгамированности золотосодержащие руды делят на две группы: **свободно-амальгамирующиеся** и **упорные**.

Свободно-амальгамирующимися называют руды, легко отдающие ртути большую часть заключающегося в них золота. Это обыкновенно кварцевые, охристые и вполне окисленные руды, содержащие золото преимущественно в свободном состоянии. Но даже в самом благоприятном случае извлечение золота из таких руд редко превышает 60 - 75 %, остальное золото по различным причинам не поддается амальгамации и должно быть извлечено другими процессами, например, флотацией (мелкое свободное золото флотационной крупности) или циарованием (золото в сростках).

Упорные руды не поддаются амальгамации вовсе, либо дают при этом процессе низкое извлечение, так как большая часть золота тесно связана с сульфидами или компонентами пустой породы. Чаще всего упорные руды представляют собой смесь свободно-амальгамирующихся и собственно упорных; часть золота, хотя и небольшая, может быть извлечена из них амальгамацией, например, золото в золотой головке.

Сульфиды, связывающие часть золота в рудах и тем обуславливающие упорный характер последних, требуют для извлечения золота некоторых особых подготовительных операций, целью которых является либо обнажение золота, распыленного в колчеданах, либо разложения его химического соединения с теллуrom. Благодаря этому извлечение золота из сульфидов является более длительным и дорогим, чем извлечение золота из кварцевых и окисленных руд. Поэтому хвосты амальгамации подвергаются обогащению, концентраты которого подвергаются специальной переработке, обжигу, например.

Остаток после амальгамации и обогащения руды состоит из крупных, быстро оседающих фракций, и очень мелких, аморфных, медленно, очень медленно, оседающих фракций, долго остающихся во взвешенном состоянии. Частицы первого сорта называются песком или эфелем, частицы второго сорта - илами. Из эфелей и илов золото извлекается цианированием, но различными способами: пески - способом перколяции, илы - способом агитации.

Ртуть с золотом образует два соединения Au_2Hg и Au_3Hg . Амальгама, состоящая из двух тяжелых металлов (удельный вес Au - $19,1 \text{ г/см}^3$, Hg - $13,6 \text{ г/см}^3$), обладает также высоким удельным весом, не смешивается с водой, пульпой и может быть отделена промывкой. При содержании до 10 % золота амальгама жидка, при 12,5 % - тестообразна, при 15 % и более тверда, хрупка и кристаллична. Твердая амальгама легко растворяется в ртути.

Таким образом, при амальгамации в пульпе имеется две жидких фазы - вода и ртуть. Крупинки свободного золота сначала быстро смачиваются ртутью, а затем втягиваются с помощью силы поверхностного натяжения в массу ртути. Так как количество загружаемой ртути близко к стехиометрическому, то пульпа должна перемешиваться с целью обеспечения контакта золота и ртути. Содержание золота в жидкой фазе ртути ограничено и при 20°C составляет 0,126 %. Такая ртуть называется **нагруженной**. Насыщение ртути достигается за счет растворения мелких частиц золота в пульпе и растворения частичек крупного золота, увлеченных в массу ртути, периодическим отжатием или фильтрованием амальгамы через холст или замшу и возвращением отжатой ртути в амальгамационный процесс.

Одновременно с растворением золота в ртути имеет место растворение ртути в твердом золоте. Растворимость ртути в золоте зависит от температуры: 19,8 % (ат.) при 419°C и 16,7 % (ат.) при 20°C . Поэтому ртуть из отжатой амальгамы может быть удалена путем отгонки ртути (температура кипения ртути 337°C). Отогнанная ртуть конденсируется и возвращается в процесс. В остатке получается твердое, металлическое золото. Золото после отгонки ртути весьма хрупко и содержит около 0,1 %

остаточной ртути, которая может быть нацело удалена при нагревании золота выше температуры его плавления, т.е. выше 1064°C.

Кроме золота ртуть легко амальгамирует серебро, медь, свинец, цинк, олово, висмут, кадмий и другие металлы. Поэтому заводская амальгама обычно не чиста и, кроме золота и серебра, содержит в виде загрязнений амальгамы неблагородных металлов, находящихся в руде или попавших в нее со стороны. После отгонки ртути неблагородные металлы остаются при золоте, образуя так называемую лигатуру, которая снижает пробу золота (пробой золота называется содержание золота в 1000 весовых частей сплава). С помощью переплавки золота с бурой, содой и селитрой удается отделить часть лигатуры от золота.

Контакт обнаженных частиц золота с ртутью может быть осуществлен двояко, либо при самом измельчении (измельчение в бегунных чашах), либо непосредственно после измельчения и отсадки с перечисткой (амальгамация золотой головки). Поэтому различают внутреннюю и внешнюю амальгамацию. В первом случае амальгамацию называют внутренней, во втором - внешней.

Образующаяся амальгама собирается на дне бегунной чаши, откуда периодически извлекается по мере накопления (перед извлечением амальгамы прекращается подача руды в чашу, доизмельчается руда, вымываются ила, после чего чаша останавливается). При внешней амальгамации измельченная руда выносятся водой через сетку, укрепленную в разгрузочном отверстии бегунной чаши. С пульпой выносятся капельки ртути, нагруженные золотом, или еще не успевшие проамальгамироваться золотники, для улавливания которых пульпа тонкой струей пропускается через наклонный шлюз, покрытый медным листом, предварительно натертым ртутью. Капельки ртути сразу "салятся" на шлюз, золотинки - после смачивания ртутью - при "посадке" на амальгамированный лист.

На листах шлюза постепенно нарастает слой амальгамы, которая также периодически снимается с помощью резиновой швабры. Периодическое удаление амальгамы из бегунной чаши, шлюза, ловушки между чашей и шлюзом, карманов на шлюзе и хвостовой ловушки на сливе шлюза называется с п о л о с к о м. Число сполосков зависит от содержания золота в руде.

Внутренняя амальгамация имеет некоторое преимущество для руд содержащих крупное золото, золото в "рубашке" и так называемое плавучее золото, т.е. тончайшие пластинки золота, не смачивающиеся водой и столь легки, что они плавают на поверхности, но имеет и недостатки - ртуть пемзуются. Пемзованием ртути называется разбивка капель на мелкие капелечки, которые плывут по шлюзам и с трудом задерживаются ими. Часть ртути при пемзовании превращается в серый порошок, состоящий из мельчайших капелек, с трудом соединяющихся в

единую массу. Если эти микроскопические капельки еще и разъединены оболочками из посторонних веществ, например, сульфидов, окислов металлов, растительных или животных масел и жиров, то такая ртуть называется заболевшей. Как ртутная пемза, так и больная ртуть, не способны амальгамировать золото и их образование является прямой потерей ртути и золота. Все эти обстоятельства заставляют в большинстве случаев выбирать внешнюю амальгамацию, при которой пемзования и заболевания ртути нет. Схема распространенной в свое время внешней амальгамации руд приведена на рис. 5.

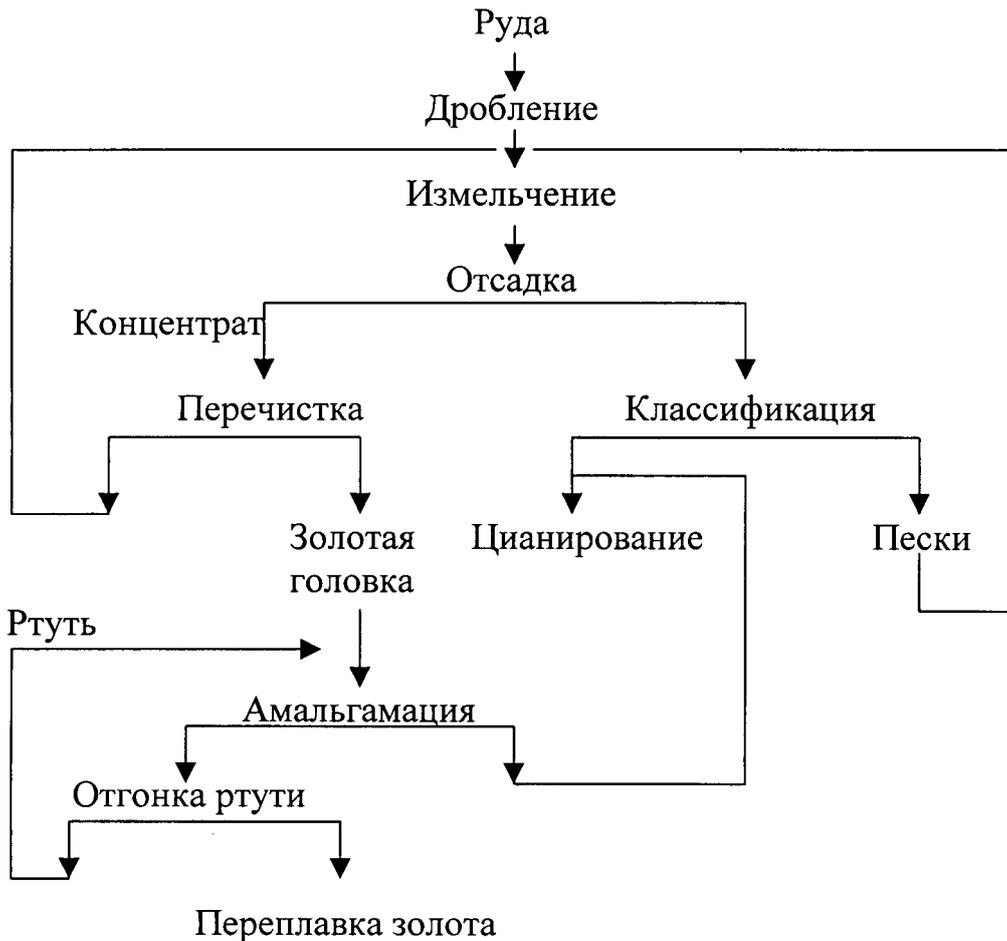


Рис. 5. Принципиальная схема амальгамации руды.

Амальгамация ведется в так называемой амальгамационной бочке (рис. 6). Амальгамация ведется в периодическом режиме, в бочке имеется два люка: один загрузочный, другой - разгрузочный.

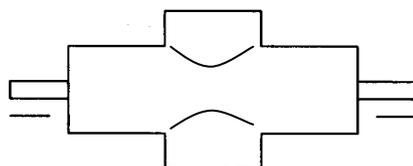


Рис. 6 Схема амальгамационной бочки.

Разгрузочный люк имеет решетку. Боковые стенки - чугунные диски. При необходимости можно проводить дополнительное доизмельчение, добавляя железные шары. В этом случае для предупреждения пемзования ртути ртуть заливается после доизмельчения, после заливки ртути бочка вращается медленнее (бочка имеет регулируемую скорость вращения).

Для борьбы с пемзуемостью ртути в бочку заливают раствор ксантогената или тиомочевины, которые сорбируются на поверхности капель ртути, оттесняя жировые пленки. В общем, на амальгамацию партии концентрата уходит 3-4 часа. Производительность бочки размером $D \times H = 0,8 \times 1,2$ м составляет 2,5-5 т. в сутки. Потери ртути при амальгамации составляют 2-15 г/т руды по статьям сноса, пемзования и заболевания. По опытным данным расход ртути составляет примерно 2-4 весовых части на 1 весовую часть золота.

Ртуть - токсичный металл, по токсичности занимает второе место после свинца. Пары ртути очень ядовиты. Хорошая вентиляция цехов работы с ртутью явно недостаточна для предупреждения ртутного отравления. Зартучены хвосты амальгамации. Не спасает растворение ртути в хвостах амальгамации при их цианировании: ртуть переходит в цианистый раствор вместе с остатками золота, вместе с ним цементируется, т.е. снова возвращается в процесс. Поэтому, по экологическим причинам, а также со снижением процента крупного золота в рудах (верхние, богатые участки месторождений отработаны) амальгамационные заводы или цеха в металлургии золота во всех странах закрыты.

Зато стали открываться заводы амальгамной металлургии в металлургии урана (утилизация в отработанных блоках).

Лекция 6. Цианирование: предистория и химизм процесса.

Как знаем выше, с помощью амальгамации извлекали в лучшем случае 60 -75 % золота в руде, т.е. от 1/3 до 1/4 золота терялось с хвостами. Так как почти до конца XIX века амальгамация была основным способом получения золота, то с течением времени при крупных амальгамационных фабриках скопились мощные отвалы хвостов, из которых не могли с выгодой извлекать золото. Отвалы заполнили округу, стали для производства тяжелым балластом, как в наше время хвосты обогатительных фабрик в АГМК, крайне стеснявших заводы и требовавших лишь больших затрат на удаление с места добычи. Проблема переработки хвостов подогревалась мыслью о том, что хвосты - золотосодержащее сырье даровое, в основном измельченное (на золоте чувство фарты живет не только в умах старателей, но и заводчан).

Так продолжалось до 1886 г., когда английские металлурги Мак-Артур и братья Форрест не опубликовали результаты своих долголетних

исследований по извлечению золота из хвостов амальгамации кварцевых руд с помощью слабых растворов цианида. Что бы там не говорили, но заслуга англичан в этой части цианирования неоспорима, как сейчас говорят - нау хау. Они сдвинули проблему рациональной переработки хвостов амальгамации с мертвой точки.

Маленькая поправка, первый цианистый завод был построен в 1889 г. в Новой Зеландии, за год до пуска заводов в Южной Африке, где он нашел весьма благоприятные условия для своего развития и распространения, так как там имелись громадные запасы чистых кварцевых песков. С легкой руки африканцев, цианистые заводы стали расти как грибы после дождя в крупных центрах золотодобычи мира. Затем, после соответствующей разработки аппаратуры измельчения и классификации и её освоения промышленностью, стали использовать цианирование для извлечения золота непосредственно из руд Пока, главным образом, чистых кварцевых, а затем и колчеданных руд, правда при ограниченном содержании сульфидов.

За 10 - 15 лет со дня освоения процесса цианирования мировое производство золота возросло почти в три раза (!). Эти годы были годами интенсивных исследований цианистого процесса во всех золотодобывающих странах.

Так Мак-Артур с коллегами установили, что для успешного цианирования золота и серебра, конечно, нужны не только слабые растворы цианида, не более 0,5 %, но и нужно цементировать - не на цинковых листах, а на цинковой стружке, что ускоряет осаждение и делает его полным. Кроме того, установлено, что скорость цианирования зависит от температуры раствора, формы и вида частиц золота.

Так как кислород при цианировании является окислителем, акцептором электронов, то его можно заменять другими окислителями, простыми или сложными: хлор, бром, перекись натрия, бертолетова соль и т.п. Но в выборе остановились на кислороде, причем в воздухе: доступно и дешево. За бромом или бромистым цианом оставили право на переработку руд, содержащих теллуристое золото.

По более уточненным данным, концентрация цианида при выщелачивании золота составляет 0,05-0,15 %, серебра - 0,25-0,5 %, что легко объяснимо: совсем селективных растворителей в природе нет, даже в металлургии благородных металлов, с ростом концентрации начинается растворение примесей, в том числе неблагородных металлов. Преимущественное растворение золота в цианиде происходит потому, что золото в рудах свободное, металлическое и в крайне мелком виде. Неблагородные металлы в золотосодержащих рудах находятся в виде окислов, солей или сложных соединений, которые должны войти с цианистым калием в реакции обмена; последние протекают тем энергичнее, чем крепче раствор цианида.

Есть еще одна причина необходимости цианирования слабыми растворами, на которую почему-то мало обращается внимания при выборе режима для различного сырья: то ли потому, что всевышний распорядился ограничить растворимость кислорода в воде. Кислород растворимый в воде, также не селективный окислитель. Он окисляет все, что окисляется, и в первую очередь то, чего в растворе больше, в том числе и цианид:



Чем больше цианида в растворе, тем больше кислорода будет расходоваться на образование цианата. Откуда явствует, что в слабых растворах цианида золото растворяется быстрее и полнее.

Температура пульпы при цианировании практически не оказывает никакого влияния. С увеличением температуры растворение золота, как и всего растворяющегося на земле, растет, но одновременно возрастает гидролиз самого цианида



так и растворение в нем минералов-спутников золота, что связано с повышением расхода цианида, т.е. цианид будет расходоваться впустую. Некоторое повышение извлечения золота при подогреве раствора не будет компенсироваться увеличением расхода цианида и стоимостью топлива на подогрев растворов, за исключением необходимости подогрева растворов зимой в холодном климате.

Значение формы и вида золота имеет существенное значение при цианировании. Во-первых, золото должно быть свободным, не связанным с пустой породой или другими минералами, в крайнем случае у золотинок должен иметься выход к растворителю и кислороду. Сростковое состояние золотин - дело обычное в металлургии благородных металлов, так как повышение извлечения за счет дополнительного измельчения не всегда оправдывается экономически.

Что касается крупности золотин, то тут все ясно: золото должно быть мелким. Крупное золото не успеет полностью перейти в раствор (выщелачивание ведется в непрерывном режиме). Поэтому его выделяют отсадкой из циркулирующих песков классификатора при измельчении.

Концентрацию цианида нельзя путать с его расходом. По стехиометрии 4 молекулы цианистого калия (молекулярный вес 65,11 г.) растворяют 2 атома золота (атомный вес 197,2 г.), т.е. один грамм цианида растворяет

$$197,2 : (65,11 \times 2) = 1,51 \text{ г. золота.}$$

На растворение 1 г. золота потребуется

$$(65,11 \times 2) : 197,2 = 0,65 \text{ г. цианистого калия.}$$

Практически расход цианида в 30-40 раз больше (32-100 г. на 1 г. золота).

Таким образом, при цианировании имеет место значительный перерасход цианида, слагающийся из механических и химических статей.

Механическими потерями цианида называют утечки растворов в прокладках задвижек оборудования измельчения (при измельчении в цианистых растворах) и выщелачивания, в трубопроводах, насосах и т.д. Для сокращения механических потерь цианистых золотосодержащих растворов полы на заводах наклонные, асфальтированные, в каждой смене смываются в специальную емкость, откуда возвращаются в процесс.

Химические потери обусловлены свойствами цианистых соединений натрия и их побочными реакциями с различными компонентами в руде. С одними потерям можно бороться, с другими - приходится считаться. Например, образование токсичной синильной кислоты предотвращается добавкой в растворы защитной щелочи - известкового молока. С окислением цианида до цианата мер борьбы нет, и этот процесс относят к недостаткам процесса.

Серебро, находящееся в руде в виде природных сплавов с золотом, растворяется совместно с золотом по аналогичной реакции:



а остальное серебро в руде, находящееся в основном в виде его сульфида, растворяется в цианиде напрямую, без участия кислорода:



Последняя реакция обратима, т.е. в присутствии сульфидного иона из раствора будет выпадать сульфид серебра. Чтобы этого не было, нужно иметь избыток цианида. Кстати, сульфидные ионы в щелочной среде очень устойчивы.

В присутствии растворимого кислорода сульфидная сера окисляется ступенчато, сначала до элементарной серы:



которая вступает в реакцию с цианистыми ионами, образуя еще одно соединение с цианидом - ионы роданида:



С этой статьей расхода цианида нужно также считаться.

Элементарная сера является не только поглотителем цианида, но и потребителем кислорода, растворенного в пульпе:



и защитной щелочи



По-своему реагирует с цианидом сульфид меди (II) ковеллин, часто встречающийся в малых количествах в золотосодержащих рудах:



с последующим образованием цианида одновалентной меди и



газа дициана $(\text{CN})_2$.

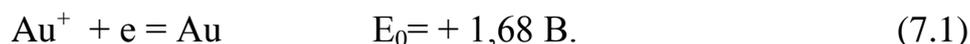
Из приведенного выше химизма цианистого выщелачивания следует убедительный вывод о том, что переработка золотосодержащих сульфидных руд цианированием противопоказана.

Хвосты цианирования в наше время подлежат обязательному обезвреживанию, т.е. цианид в жидкой фазе пульпы и цианид, сорбируемый в твердой части также считается безвозвратно потерянным.

В защиту престижа цианирования, как метода выщелачивания благородных металлов, нужно сказать, что он применим для переработки карбонатных руд, т.е. при цианировании таких руд кислотной обработки не потребуются.

Лекция 7. Термодинамика процесса цианирования.

Золото имеет высокое сродство к электрону



Для его перевода в раствор необходим окислитель с более высоким стандартным потенциалом. Таких окислителей в щелочных средах нет:



У металлургов по золоту остается только один путь к извлечению золота в раствор - сделать золото менее благородным, связывая простые ионы золота в устойчивый циановый комплекс:



константа диссоциации которого



$$K_d = \frac{a(\text{Au}^+) \cdot a^2(\text{CN}^-)}{a(\text{Au}(\text{CN})_2^-)} = 2,6 \cdot 10^{-38}$$

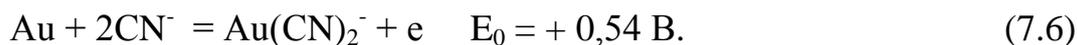
Поэтому активность простого катиона золота резко снижается:

$$a(\text{Au}^+) = \frac{a(\text{Au}(\text{CN})_2^-)}{a((\text{CN})_2^-)} \cdot 2,6 \cdot 10^{-38}$$

Откуда стандартный потенциал золота в цианистом растворе составляет

$$E = 1,68 + 0,059 \lg(2,6 \cdot 10^{-38}) = -0,54 \text{ В.}$$

$$(a(\text{Au}(\text{CN})_2^-) = 1 \text{ и } a((\text{CN})_2^-) = 1), \quad E = E_0$$



Аналогичные расчеты проведены в случае растворения серебра:



Циановый комплекс серебра:



Константа диссоциации цианистого комплекса серебра:

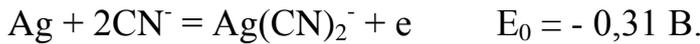
$$K_d = \frac{a(\text{Ag}^+) \cdot a^2(\text{CN}^-)}{a(\text{Ag}(\text{CN})_2^-)} = 1,8 \cdot 10^{-19} \quad (7.9)$$

Активность катиона серебра в цианистом растворе:

$$a(\text{Ag}^+) = \frac{a(\text{Ag}(\text{CN})_2^-)}{a(\text{CN})^{2-}} = 1,8 \cdot 10^{-19} \quad (7.10)$$

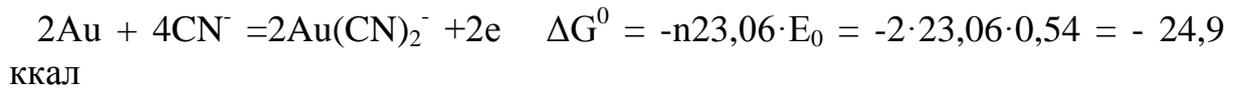
Стандартный потенциал серебра в цианистом растворе

$$E = +0,8 + 0,059 \lg 1,8 \cdot 10^{-19} = -0,31 \text{ В}$$

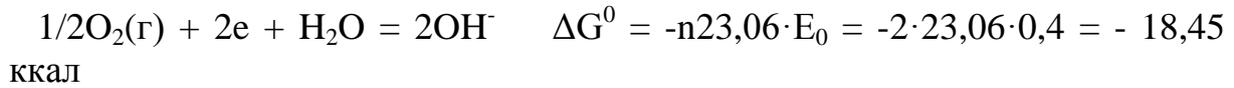


В цианистом растворе серебро более благородно, чем золото. Парадокс объясняется тем, что цианистый комплекс золота более прочен, чем серебра.

Определим изменение свободной энергии процессов растворения золота и серебра в цианистых растворах с использованием кислорода воздуха, растворенного в воде:



+



где n - число электронов в полуреакции, 23,06 - коэффициент пересчета энергии из килоджоулей в килокалории.

Стандартные условия выщелачивания золота близки к реальным:

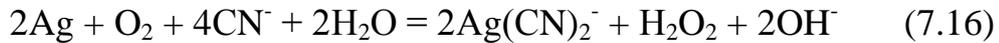
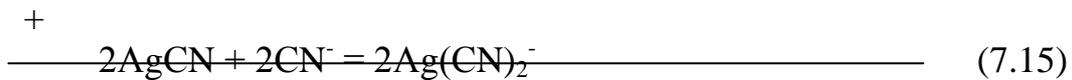
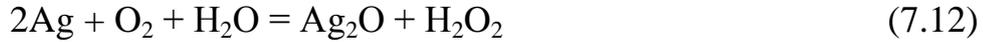
- концентрация кислорода $2,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л,
- концентрация золотого комплекса $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л;
- концентрация щелочи 10^{-4} моль/л;
- концентрация цианида $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Таким образом, теоретические расчеты подтверждают возможность протекания процесса (7.11). Процесс цианирования золота относится к группе гетерогенных процессов и протекает на границе твердое тело - жидкость:

- 1) абсорбция кислорода цианистыми растворами;
- 2) перенос анионов цианида CN^- и растворенного кислорода $\text{O}_2(\text{р})$ из объема к поверхности металла;

- 3) собственно химическая реакция на поверхности золотин;
 4) перенос растворимых продуктов реакции $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ и OH^- с поверхности золотин в объем раствора.

Растворение серебра протекает сложнее по причине сорбции кислорода в виде закиси:



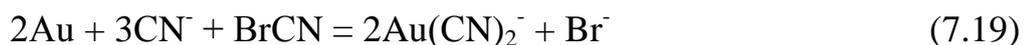
Как следует из приведенных уравнений, первая стадия включает промежуточное образование оксида и цианида серебра, причем молярное отношение цианида и кислорода на поверхности золотин равно 2. По этой причине отчасти извлечение серебра в цианистый раствор ниже, чем золота.

Роль кислорода является определяющей при цианировании, о чем показывают опыты небезызвестного Фарадея (1856 г.): золотой листок, плавающий на поверхности раствора цианистого калия, растворяется в течение 12 мин., а опущенный на дно сосуда – в течение 12 час.

Один грамм, кислорода окисляет (потом "растворяет")

$$2 \times 197 : (32 : 2) = 24,6 \text{ г золота}$$

Указанные в литературе результаты исследований показали, что золото и серебро не растворяются в цианистом растворе без кислорода или без других агентов, заменяющих кислород, например, без бромистого циана:



или перекиси натрия.

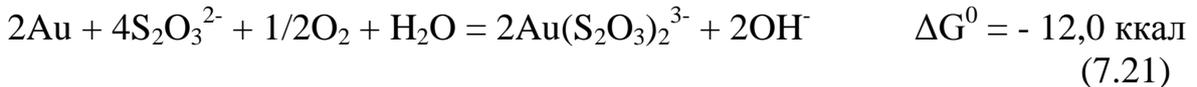
Растворение золота и серебра протекает не только в цианистых, но и в других растворах, если только в них имеются ионы (или молекулы), образующие с золотом достаточно прочный комплекс.

Так ионы тиосульфата $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ образуют с золотом комплекс

$\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, константа диссоциации которого равна $1 \cdot 10^{-26}$. Поэтому стандартный потенциал растворения золота в присутствии ионов $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$



снижается до + 0,14 В и окисление золота кислородом и переход его в раствор становится термодинамически вполне возможным



Экспериментальные исследования подтверждают растворимость золота в тиосульфатных растворах, содержащих растворенный кислород. На этом не останавливается перечень комплексообразователей золота, содержащих серу. И.А. Каковским экспериментально установлено, что сульфидный ион также комплексуется золото, сдвигает его стандартный потенциал в отрицательную сторону. Поэтому в цианистых растворах, в которых имеется избыток сульфидных ионов, отчасти полисульфидных ионов S_2^{2-} , в присутствии кислорода или даже без него, золото комплексуется с образованием комплекса AuS^- :



В присутствии кислорода или сульфата окиси железа золото растворяется в кислых растворах тиомочевинны с образованием уже катионного комплекса $\text{AuCS}(\text{NH}_2)_2^+$. Химизм, термодинамика и кинетика тиомочевинного выщелачивания золота будет рассмотрена ниже.

Лекция 8. Кинетика и электрохимическая природа цианирования благородных металлов.

Рассмотрим более подробно каждую стадию цианирования, в том числе и на предмет выявления самой медленной стадии, лимитирующей общую скорость процесса.

Первая стадия на практике идет быстро за счет аэрирующих аппаратов (агитаторы, пачуки), интенсивно насыщающих жидкую фазу пульпы кислородом, в том числе и так называемое измельчение руды в цианистых растворах. Во всяком случае, первая стадия не является лимитирующей. Лимитирует только ограниченная растворимость кислорода в воде.

Вторая стадия протекает путем **конвективной** диффузии (молекулярная концентрационная диффузия в интенсивном движении жидкости).

Зависимость скоростей движения жидкости от расстояния до поверхности твердого тела (золотины) приведена на рис.7.

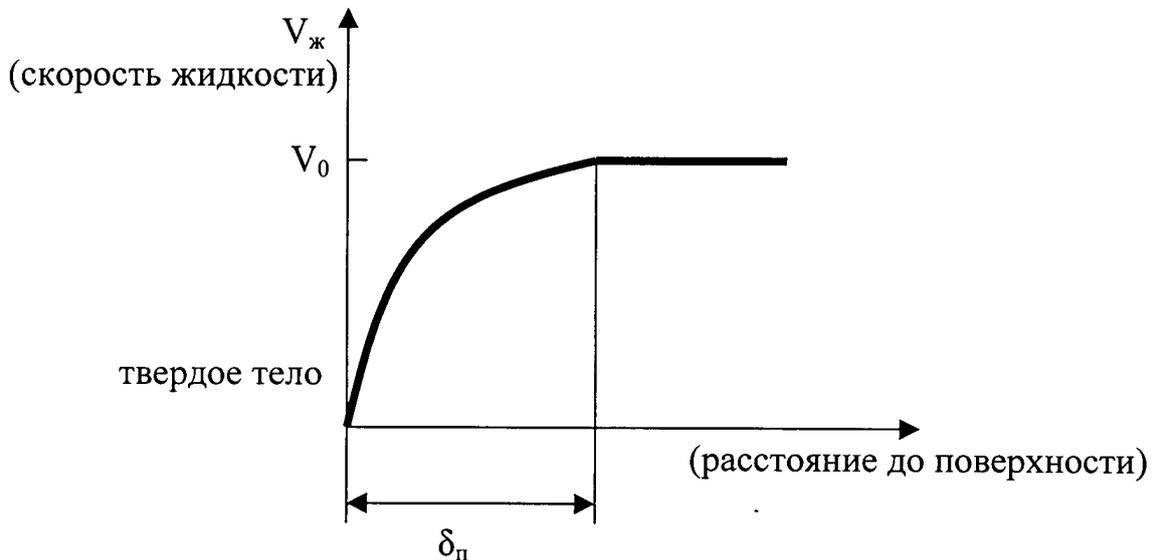


Рис.7 Распределение скоростей движения жидкости вблизи поверхности твердого тела.

За пределами пограничного слоя толщиной δ_n скорость потока V_0 всюду одинакова. При приближении к поверхности твердого тела скорость движения жидкости падает до нуля у поверхности так называемого диффузионного слоя площадью S .

По первому закону Фика количество вещества dm (цианида или кислорода), проходящего при диффузии через площадь за время $d\tau$ пропорционально произведению площади, времени и градиенту концентрации

$$- dm = DSd\tau \frac{dc}{dx} \quad (8.1)$$

Откуда определяется скорость диффузии

$$- \frac{dm}{d\tau} = DS \frac{dc}{dx} \quad (8.2)$$

где:

$dm/d\tau$ - скорость диффузии, моль/сек;

D - коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{сек}$;

S - площадь диффузии, см^2 ;

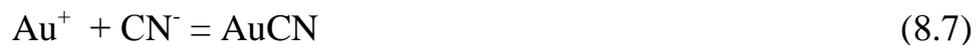
dc/dx - градиент концентрации, моль/ см^4

Так как концентрация веществ уменьшается по направлению диффузии, то градиент концентрации имеет отрицательное значение. Обозначим концентрацию реагентов по поверхности твердого тела через C_{Π} , а концентрацию их в растворе - через C . Вследствие протекания химических реакций на поверхности твердого тела $C_{\Pi} < C$. В первом приближении можно считать, что изменение концентрации в пределах диффузионного слоя носит линейный характер, поэтому величину dc/dx можно заменить величиной $\Delta C/\delta_d$, где $\Delta C = C_{\Pi} - C$, а δ_d - толщина диффузионного слоя.

$$-\frac{dm}{d\tau} = DS \frac{C_{\Pi} - C}{\delta_d} \quad (8.3)$$

Последнее выражение используется для расчета скорости диффузии реагентов в диффузионном слое.

Третья стадия. Последними исследованиями установлено, что третья стадия состоит из нескольких стадий (Бунстра, 1943 г.): растворение золота в цианистом растворе подобно коррозии металла, в которой растворенный кислород восстанавливается до перекиси водорода и гидроксильных ионов:



Экспериментально установлено, что лимитирующей является первая подстадия (8.4): выделяющаяся перекись водорода расходуется на окисление цианид-ионов до цианат-ионов, не активных по отношению к золоту:



что установлено экспериментально: на растворение золота в реакциях: $(CN^- + O_2)$ нужно 5 - 10 мин., $(CNO^- + O_2)$ - 30 - 90 мин.

концентрация кислорода в цианистом растворе должна быть
 скорость цианирования определяется концентрацией

$$\frac{dm}{d\tau} = KSC \frac{n}{\Pi}$$

цианирования;
 скорости;
 поверхности золотин;
 концентрация цианида в слое жидкости, прилегающей к поверхности
 реакции.

зависимость скорости растворения золота и серебра от концентрации
 цианида. Эта зависимость (по Барскому (1934 г.)) приведена на рис. 8.

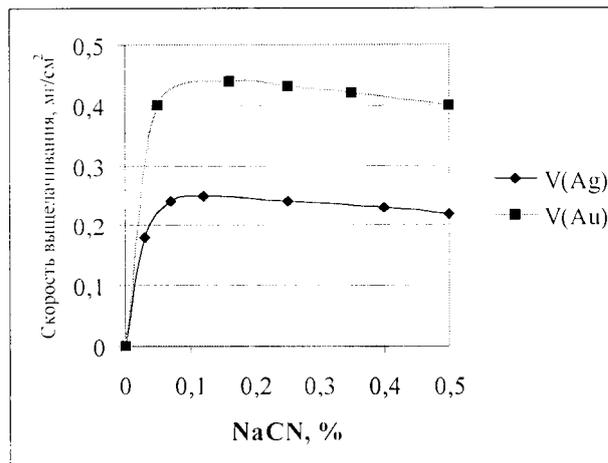
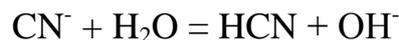


Рис. 8 Зависимость скорости цианирования Ag и Au от концентрации цианида

Уменьшение скорости растворения при высоких концентрациях цианида объясняется повышением pH раствора в результате гидролиза цианида:



На практике величину pH цианистых растворов поддерживают в пределах 11-12.

В гидрометаллургических процессах выщелачивания самой замедленной стадией чаще всего оказываются вторая или третья. В соответствии с этим процесс контролируется либо диффузией реагентов к поверхности растворяющего металла, либо химической реакцией. Когда

скорость химической реакции во много раз больше скорости диффузии, каждый приближающийся к поверхности золотин анион цианида или молекула кислорода немедленно вступают в реакцию, скорость реакции не зависит от времени (рис.9). В этом случае говорят, что реакция протекает в диффузионном режиме, как это имеет место при цианировании золота и серебра. Когда скорость химической реакции, наоборот, во много раз меньше скорости диффузии, скорость реакции является функцией времени.

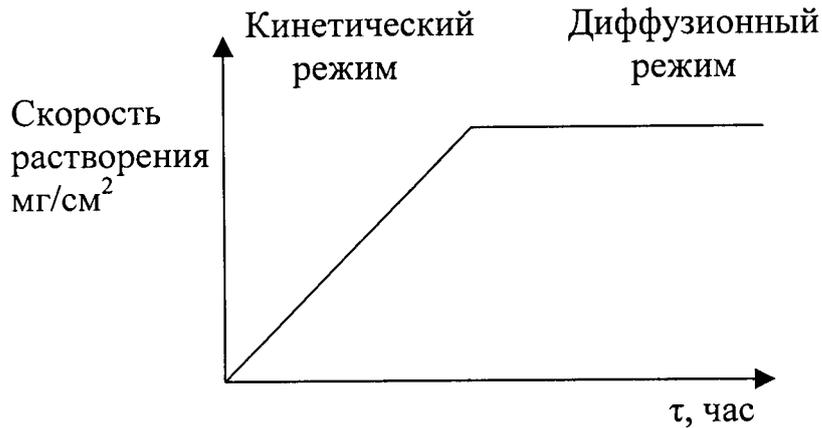


Рис. 9. Зависимость скорости выщелачивания золота и серебра от времени при постоянстве концентрации CN^- и P_{O_2}

При низких концентрациях цианида скорость растворения золота и серебра зависит только от концентрации цианида, при высоких концентрациях скорость растворения не зависит от концентрации цианида и зависит только от парциального давления кислорода:

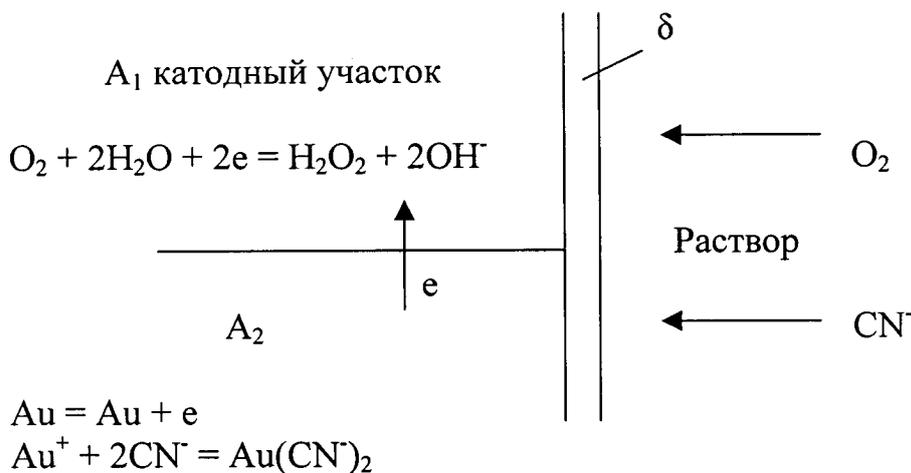


Рис. 10 Схема электрохимического растворения Au в цианиде

Согласно закона Фика скорости диффузии кислорода и цианида, моль/с, равны:

$$\begin{aligned} \frac{d(O_2)}{d\tau} &= \frac{D_{O_2}}{\delta} A_1 \{ (O_2) - (O_2)_{II} \} \\ \frac{d(CN^-)}{d\tau} &= \frac{D_{CN}}{\delta} A_2 \{ (CN^-) - (CN^-)_{II} \} \end{aligned} \quad (8.11)$$

где A_1 и A_2 - площади катодных и анодных участков, см^2 , δ - толщина диффузионного слоя, см.

Так как химическая реакция на поверхности металлов протекает значительно быстрее, чем диффузия ионов цианида и молекул кислорода через неподвижный слой жидкости, следует считать, что цианид и кислород расходуются сразу же, как только достигают поверхности металла, т.е. $(O_2)_{II}$ и $(CN^-)_{II}$ равны нулю. Тогда

$$\begin{aligned} \frac{d(O_2)}{d\tau} &= \frac{D_{O_2}}{\delta} A_1 (O_2) \\ \frac{d(CN^-)}{d\tau} &= \frac{D_{CN}}{\delta} A_2 (CN^-) \end{aligned} \quad (8.12)$$

В соответствии с суммарным уравнением выщелачивания золота скорость растворения металла вдвое больше скорости потребления кислорода и вдвое меньше скорости расхода цианида. Откуда скорость растворения равна

$$2 \frac{d(O_2)}{d\tau} = 2 \frac{D_{O_2}}{\delta} A_1 (O_2) = \frac{1}{2} \frac{d(CN^-)}{d\tau} = \frac{1}{2} \frac{D_{CN}}{\delta} A_2 (CN^-) \quad (8.13)$$

При установившемся режиме

$$2 \frac{D_{O_2}}{\delta} A_1 (O_2) = \frac{1}{2} \frac{D_{CN}}{\delta} A_2 (CN^-) \quad (8.14)$$

Но так как общая поверхность металла A , находящаяся в контакте с цианистым раствором, равна сумме

$$A = A_1 + A_2 \quad , \quad (8.15)$$

а концентрация золота в диффузионном слое C_{II} не равна нулю, принимаем, что диффузионный режим растворения определяется концентрацией кислорода, кинетический режим - концентрацией цианида:

$$K_1 A (C - C_{II}) = K_2 A C_{II}^n \quad (8.16)$$

где

$$K_1 = 2 \frac{D_{O_2}}{\delta} \cdot (O_2)$$

$$K_2 = \frac{1}{2} \frac{D_{CN}}{\delta} \cdot (CN^-)$$

Принимаем порядок реакции $n = 1$ (транспортный характер реакций цианирования). Решим равенство (8.16) относительно C_{II} :

$$C_{II} = \frac{K_1 K_2}{K_1 + K_2} C \quad (8.17)$$

Подставим в найденное выражение C_{II} значения K_1 и K_2 :

$$C_{II} = \frac{2 D_{CN} - D_{O_2} (CN^-) (O_2)}{D_{CN} (CN^-) + 4 D_{O_2} (O_2)} C \quad (8.18)$$

а значение C_{II} в уравнение скорости растворения (V)

$$V = C_{II} \frac{A}{\delta} = \frac{2 D_{CN} - D_{O_2} (CN^-) (O_2)}{D_{CN} (CN^-) + 4 D_{O_2} (O_2)} C \frac{A}{\delta} \quad (8.19)$$

При низких концентрациях цианида первый член знаменателя много меньше второго, поэтому

$$V = \frac{1}{2} \frac{A D_{CN}}{\delta} (CN^-) \quad (8.20)$$

т.е. скорость растворения зависит только от концентрации цианида.

Аналогично при высоких концентрациях второй член знаменателя меньше первого, поэтому

$$V = 2 \frac{A D_{O_2}}{\delta} (O_2) \quad (8.21)$$

т.е. скорость растворения зависит только от концентрации кислорода.

Из уравнения (8.19) следуют интересные практические рекомендации:

$$\text{если } D_{\text{CN}^-} - (\text{CN}^-) = 4D_{\text{O}_2} (\text{O}_2) \quad (8.22)$$

т.к

$$\frac{(\text{CN}^-)}{(\text{O}_2)} = 4 \frac{D_{\text{O}_2}}{D_{\text{CN}}} \quad (8.23)$$

то скорость растворения достигает предельной величины. Если принять значения коэффициентов диффузии $D_{\text{O}_2} = 2,76 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ и $D_{\text{CN}^-} = 1,83 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, то $D_{\text{O}_2}/D_{\text{CN}^-} = 1,5$. Следовательно, предельная скорость растворения должна быть при $(\text{CN}^-)/(\text{O}_2) = 6$, что хорошо согласуется с практикой.

Так как при комнатной температуре и атмосферном давлении растворимость кислорода в воде составляет 8,2 мг/л ($0,27 \cdot 10^{-3}$ моль/л), то предельная скорость растворения в этих условиях должна быть при концентрации CN^- равной $6 \cdot 0,27 \cdot 10^{-3} = 0,01$ %. Практически ни концентрация растворенного кислорода (т.е. степень аэрации раствора), ни концентрация свободного цианида не имеют в отдельности существенного значения. Важно только соотношение этих концентраций. Например, при недостатке в растворе свободного цианида повышение интенсивности аэрации не даст ожидаемого ускорения процесса. Или, наоборот, при низкой концентрации кислорода окажется бесполезным избыток цианида.

На рис. 11 показана электрохимическая коррозия шариков золота (120 мкм) в геле цианида (добавка желатины)

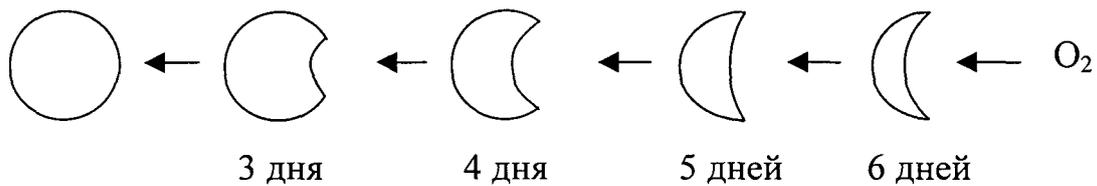


Рис. 11. Электрохимическая коррозия золота по Томпсону.

На рис. 12 показана схема реакции между металлом и газом.

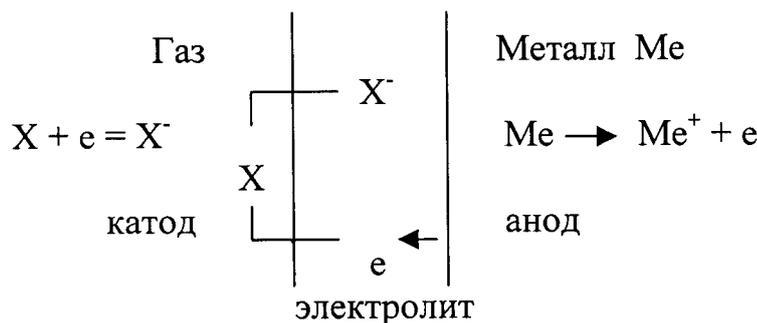


Рис.12. Электрохимическая природа растворения золота и серебра