



ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
Кафедра ХТРЭ

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА

*Лекция 5. Вскрытие руд и
концентратов цианированием*



доцент, к.х.н., Оствальд Р.В.

Физико-химические основы цианирования

Методы гравитационного обогащения и амальгамации позволяют извлекать из руд только относительно крупное золото.

Однако руды содержат и мелкое золото, во многих случаях в преобладающем количестве.

Основным методом извлечения мелкого золота из руд и хвостов является процесс цианирования.

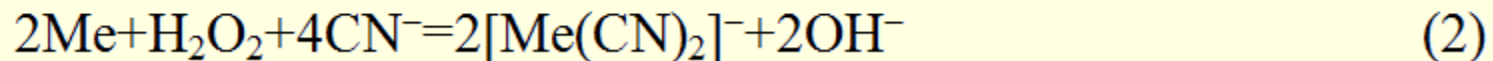
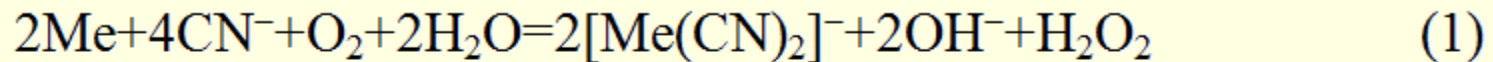
Физико-химические основы цианистого процесса

Сущность процесса цианирования заключается в выщелачивании благородных металлов с помощью разбавленных растворов цианистых солей щелочных и щелочноземельных металлов (KCN , $NaCN$, $Ca(CN)_2$) в присутствии кислорода воздуха. Затем перешедшие в раствор благородные металлы либо осаждают методом цементации, либо сорбируют ионообменными смолами или активированным углем.

Физико-химические основы цианистого процесса

При цианировании золото и серебро окисляются кислородом воздуха **до Me^{+1}** и переходят в раствор в виде анионов **$[Me(CN)_2]^-$** .

В общем виде химизм процесса описывается двумя последовательно протекающими реакциями (реакция 1) и (реакция 2):



ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА

Лекция 5. Вскрытие руд и концентратов цианированием

Термодинамика процесса цианирования золота и серебра

Термодинамика процесса цианирования золота

*Рассмотрим термодинамическую вероятность
реакций (1) и (2)*

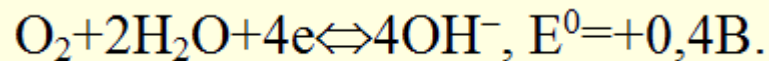


*Большинство технически применяемых
окислителей обладает значительно более
отрицательными потенциалами и не может
окислить золото.*

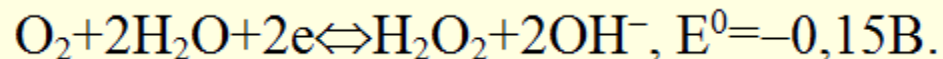
Термодинамика процесса цианирования золота

Цианистые растворы имеют щелочной характер. В щелочной среде наиболее доступный и распространенный в гидрометаллургии окислитель – кислород.

Его окислительный потенциал значительно ниже потенциала золота

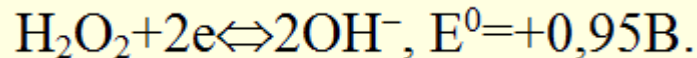


Потенциал O_2 при его восстановлении до H_2O_2 (перекиси)



Термодинамика процесса цианирования золота

*Потенциал пероксида водорода при его
восстановлении до OH^- :*



*Все эти потенциалы более отрицательные, чем
потенциал золота, и поэтому не могут окислить
его.*

*Чем объяснить протекание процесса окисления в
цианистых растворах???*

Термодинамика процесса цианирования золота

Как следует из уравнения Нернста, потенциал металла в растворе его соли зависит от активности ионов этого металла:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}}$$

*Из последнего выражения следует, что **потенциал окисления золота можно снизить**, уменьшая активность ионов Au^+ в растворе. **Это обстоятельство и лежит в основе процесса цианирования.***

Термодинамика процесса цианирования золота

Au^+ с ионами CN^- образует прочный комплекс $[Au(CN)_2]^-$.

Равновесие $[Au(CN)_2]^- \rightarrow Au^+ + 2CN^-$ смещено влево, константа нестойкости (диссоциации) комплекса – очень малая величина:

$$\beta = \frac{a_{Au^+} \times a_{CN^-}^2}{a_{[Au(CN)_2]^-}} = 1,1 \times 10^{-41}$$

Поэтому в присутствии ионов CN^- активность ионов Au^+ резко снижается.

Термодинамика процесса цианирования золота

Из последнего уравнения выразим активность ионов Au^+ и подставим его в выражение потенциала металла в растворе:

$$E = 1,88 + 0,059 \lg \left(1,1 \times 10^{-41} \frac{a_{[Au(CN)_2]^-}}{a_{CN^-}^2} \right)$$

Это выражение характеризует потенциал золота в растворе, содержащем свободные ионы CN^-

Термодинамика процесса цианирования золота



В стандартных условиях ($a_{[\text{Au}(\text{CN})_2]^-} = 1$, $a_{\text{CN}^-} = 1$), таким образом потенциал полуреакции равен $-0,54\text{В}$, т.е., **связывая катионы золота в прочный комплекс, ионы цианида резко снижают окислительный потенциал золота и тем самым создают термодинамические предпосылки для его окисления** кислородом и перевода в раствор в форме комплексного аниона $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$.

Термодинамика процесса цианирования золота

Таким образом, зная потенциалы полуреакций окисления золота в присутствии CN^- и потенциалы полуреакций восстановления кислорода, можно рассчитать изменение энергии Гиббса и величины константы равновесия для реакций (1) и (2)

Термодинамика процесса цианирования золота

Высокие значения K и ΔG^0_{298} указывают, что реакции (1) и (2) должны протекать в сторону растворения золота.

Для реакции (1):

$$\Delta G^0_{298} = -75,3 \text{ кДж}$$

$$\lg K \approx 13,2$$

Для реакции (2):

$$\Delta G^0_{298} = -288 \text{ кДж}$$

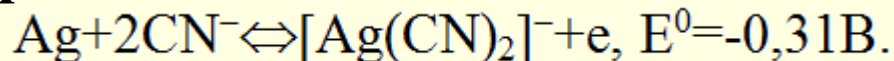
$$\lg K \approx 50,5$$

Термодинамика процесса цианирования серебра

Аналогично ведет себя серебро, для которого:



Для реакции цианирования серебра потенциал окисления равен



Для реакций (1) и (2) $K = 3 \cdot 10^5$ и $K = 5 \cdot 10^{42}$, а изменения изобарно-изотермического потенциала соответственно $-30,9$ и -243 кДж.

Что так же указывает на термодинамическую возможность протекания реакций (1) и (2) с участием Ag в сторону образования продуктов.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА

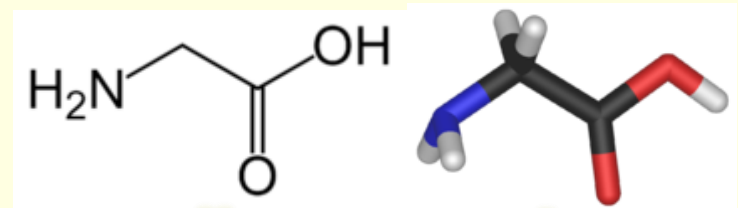
Лекция 5. Вскрытие руд и концентратов цианированием

Анализ применения других комплексообразователей

Другие комплексообразователи

Кроме ионов цианида на термодинамику процесса растворения золота влияют другие ионы и молекулы, образующие с золотом достаточно прочные комплексы. Это ионы $S_2O_3^{2-}$, S^{2-} , молекулы тиомочевины $CS(NH_2)_2$, растворы аминокислот (NH_2CH_2COOH – аминокислота) и др.

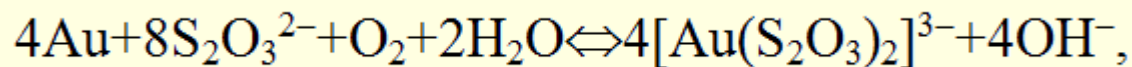
Рассмотрим
некоторые примеры.



Молекула аминокислоты,
глицина

Термодинамика процесса выщелачивания в тиосульфатных растворах

Ион $S_2O_3^{2-}$ образует с золотом комплекс $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$, константа нестойкости которого $\beta=4 \cdot 10^{-30}$. Стандартный потенциал окисления золота в присутствии $S_2O_3^{2-}$ снижается до +0,15 В. Вследствие этого растворение золота становится термодинамически возможным по уравнению реакции:

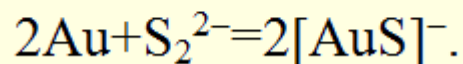
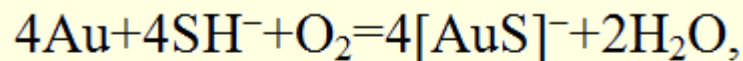


для которой $\Delta G^0_{298} = -96,5 \text{ кДж}$ и $K=9 \cdot 10^{16}$

Термодинамика процесса выщелачивания в сульфидных растворах

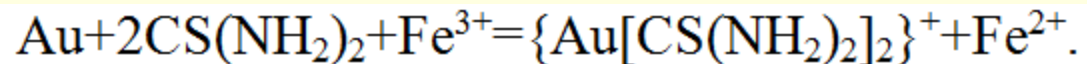
В присутствии иона S^{2-} образуется очень прочный комплекс AuS^- , для которого $\beta=1,3 \cdot 10^{-40}$. Поэтому потенциал золота в растворе, содержащем ион S^{2-} сильно сдвинут в отрицательную сторону, $E^0=-0,47В$.

Золото может растворяться в гидросульфидных и сульфидных растворах, причем в последних без участия кислорода:



Термодинамика процесса выщелачивания в тиомочевинных растворах

С молекулами тиомочевины золото образует катионный комплекс $\{Au[CS(NH_2)_2]_2\}^+$ с константой нестойкости $\beta=3,2 \cdot 10^{-26}$, поэтому в тиомочевинном растворе стандартный потенциал золота понижается до +0,38В. Этим объясняется растворимость золота в водных кислых растворах тиомочевины, содержащих в качестве окислителя ионы Fe^{3+} ($E^0=+0,77В$):



Потенциалы золота при образовании некоторых комплексов

Комплекс	$-lg\beta$	Полуреакция окисления	E^0, B
		$Au \Leftrightarrow Au^{+1} + e$	+1,88
$[Au(CN)_2]^-$	41,0	$Au + 2CN^- \Leftrightarrow [Au(CN)_2]^- + e$	-0,54
$[AuS]^-$	39,9	$Au + S^{2-} \Leftrightarrow [AuS]^- + e$	-0,47
$[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$	29,4	$Au + 2S_2O_3^{2-} \Leftrightarrow [Au(S_2O_3)_2]^{3-} + e$	+0,15
$[Au\{CS(NH_2)_2\}_2]^+$	25,5	$Au + 2CS(NH_2)_2 \Leftrightarrow [Au\{CS(NH_2)_2\}_2]^+ + e$	+0,38
$[AuI_2]^-$	22,1	$Au + 2I^- \Leftrightarrow [AuI_2]^- + e$	+0,58
		$Au \Leftrightarrow Au^{3+} + 3e$	+1,58
$[AuBr_4]^-$	36,9	$Au + 4Br^- \Leftrightarrow [AuBr_4]^- + 3e$	+0,86
$[AuCl_4]^-$	29,5	$Au + 4Cl^- \Leftrightarrow [AuCl_4]^- + 3e$	+1,00

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА

Лекция 5. Вскрытие руд и концентратов цианированием

Кинетика процесса цианирования

Кинетика процесса цианирования

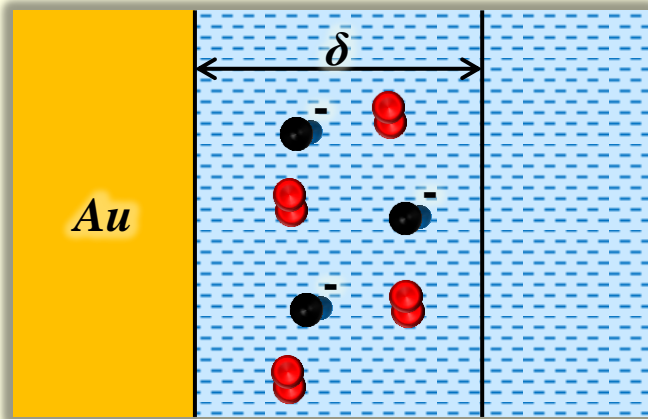
Взаимодействие благородных металлов с цианистыми растворами протекает на границе раздела фаз твердой и жидкой с участием газообразного кислорода.

Поэтому процесс цианирования является типичным гетерогенным процессом и скорость его должна подчиняться закономерностям, общим для всех гетерогенных процессов.

Кинетика процесса цианирования

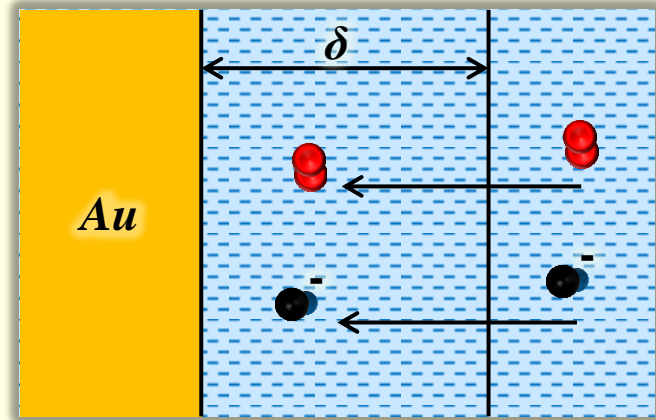
Представим себе частицу золота (или серебра), помещенную в цианистый раствор, находящийся в контакте с газообразным кислородом или воздухом.

В результате химического взаимодействия, протекающего на поверхности металла, будут расходоваться ионы цианида и молекулы кислорода.



Кинетика процесса цианирования

Следовательно, их концентрация в близлежащих к поверхности золота слоях жидкости будет понижаться. Возникающая разность концентраций реагентов вблизи поверхности и в толще раствора приведет к возникновению диффузионного потока ионов CN^- и молекул кислорода из объема раствора к поверхности золотины.



Кинетика процесса цианирования

По мере обеднения раствора кислородом новые его порции будут переходить из газообразной фазы в жидкую, восполняя, таким образом, его убыль.

*Эти рассуждения показывают, что **процесс растворения золота** в цианистом растворе **состоит**, по меньшей мере, **из четырех стадий**:*

- + абсорбция кислорода цианистым раствором;*
- + перенос ионов CN^- и молекул кислорода из объема раствора к поверхности металла;*
- + собственно химическая реакция на поверхности металла;*
- + перенос растворимых продуктов реакции от поверхности металла в объем раствора.*

Стадия абсорбции кислорода цианистым раствором

Если считать, что на поверхности раздела жидкой и газообразной фаз жидкость насыщена газом, то скорость абсорбции газа описывается уравнением:

$$j = \frac{dm}{d\tau} = D_{O_2} S_{\Gamma} \frac{C_H - C_0}{\delta}$$

Стадия переноса ионов CN^- и молекул кислорода из объема раствора к поверхности металла

В большинстве случаев в гидрометаллургических процессах это самая медленная стадия. Перенос ионов в растворе может происходить двумя путями:

- + при разности концентраций возникает молекулярная диффузия и появляется направленный поток вещества из области большей концентрации в область меньшей,***
- + вследствие движения жидкости (конвекции) частицы растворенного вещества увлекаются потоками жидкости и переносятся вместе с ними (конвективная диффузия).***

Кинетика процессов молекулярной диффузии описывается следующим общим уравнением:

Стадия собственно химической реакции на поверхности металла

$$J_2 = \frac{dm}{d\tau} = DS \frac{dc}{dx} = DS \frac{C_0 - C_n}{\delta_2}$$

В общем случае скорость химической реакции, протекающей при выщелачивании на границе твердого тела и раствора, может быть описана кинетическим уравнением:

$$j_3 = -\frac{dm}{d\tau} = kSC_{\text{ПОВ}}^n$$

Стадия переноса растворимых продуктов реакции от поверхности металла в объем раствора

Продуктами реакции являются $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, OH^- , молекул H_2O_2

Скорость данных процессов описывается уравнениями для молекулярной диффузии

$$J_2 = \frac{dm}{d\tau} = DS \frac{dc}{dx} = DS \frac{C_0 - C_n}{\delta_2}$$

Кинетика процесса цианирования

Каждая из перечисленных четырех стадий характеризуется своей индивидуальной скоростью, и любая из них в общем случае может оказаться самой медленной (лимитирующей) и определит общую скорость процесса в целом.

На практике абсорбция кислорода цианистым раствором не лимитирует скорость выщелачивания, что достигается применением специальных аэрирующих устройств, интенсивно насыщающих раствор кислородом.

Влияние температуры на процесс цианирования

Большое влияние на скорость процессов выщелачивания оказывает температура. Скорость химической реакции растет с повышением температуры гораздо быстрее скорости диффузии. Количественное влияние температуры на скорость химической реакции выражается уравнением Аррениуса:

$$K = K_0 \cdot e^{-E/RT}$$

Для большинства реакций, протекающих на границе тв.тело-раствор, энергия активации превышает 35-40 кДж/моль.

Влияние температуры на процесс цианирования

Скорость диффузионных процессов с увеличением температуры также возрастает.

Это обусловлено тем, что с повышением температуры уменьшается толщина диффузионного слоя δ (т.к. уменьшается кинетическая вязкость раствора) и возрастает коэффициент диффузии D .

*Но кинетическая вязкость и коэффициент диффузии относительно мало изменяются с температурой. Поэтому величина кажущейся энергии активации диффузионных процессов имеет небольшое значение, порядка **8-20 кДж/моль**.*

Влияние температуры на процесс цианирования

Исследования процесса растворения золота и серебра показали, что повышать температуру необходимо в разумных пределах.

С одной стороны, увеличение температуры приводит к возрастанию коэффициента диффузии и уменьшению толщины диффузионного слоя, но с другой – снижает растворимость и, следовательно, концентрацию кислорода в растворе.

Растворимость кислорода в воде при различных температурах

Температура, °С	Растворимость кислорода			
	Чистый кислород		Кислород воздуха	
	$\times 10^6$ моль/см ³	мг/л	$\times 10^6$ моль/см ³	мг/л
0	2,17	69,5	0,456	14,6
10	1,67	53,6	0,352	11,3
20	1,35	43,3	0,284	9,1
30	1,12	35,8	0,234	7,5
50	0,82	26,2	0,173	5,5
60	0,7	22,4	0,147	4,7
80	0,42	13,4	0,088	2,8
100	0	0	0	0

Влияние температуры на процесс цианирования

При цианировании концентрация кислорода при продувке кислородом ~39 мг/л, воздухом ~8,2 мг/л.

Противоположное действие этих факторов в значительной мере нивелирует эффект температуры и значение кажущейся энергии активации оказывается весьма низким. Не нужно забывать, что с повышением температуры возрастает гидролиз CN^- с образованием синильной кислоты.

Следствия из кинетики цианирования

- при высоких концентрациях цианида, когда скорость диффузии ионов CN^- относительно велика, самой медленной стадией растворения является диффузия молекул растворенного кислорода;*
- при низких концентрациях ионов CN^- скорость их диффузии меньше и скорость процесса будет ограничена подводом этих ионов.*

Следствия из кинетики цианирования

В большинстве случаев концентрация CN^- в рабочих растворах превышает оптимальную и процесс растворения определяется концентрацией кислорода.

Снижение концентрации кислорода может происходить за счет побочных реакций окисления, что неизбежно приводит к уменьшению скорости растворения золота.

Учитывая это, вопросам интенсивной аэрации всегда уделяют большое внимание, стараясь поддерживать ее близкой к равновесной.

Следствия из кинетики цианирования

Оптимальная концентрация свободного NaCN составляет **$\sim 0,01\%$** при растворении золота и **$\sim 0,02\%$** при растворении серебра.

На практике используют более крепкие растворы (**$0,02-0,05\%$** NaCN).

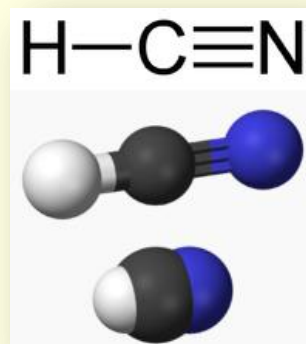
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА

Лекция 5. Вскрытие руд и концентратов цианированием

Гидролиз цианистых растворов

Гидролиз цианистых растворов

цианиды щелочных и щелочноземельных металлов являются солями слабой синильной кислоты (HCN) и сильных оснований (NaOH , KOH и др.). **При растворении в воде цианиды подвергаются гидролизу с образованием летучей HCN и ионов OH^-**



Токсикология	
ЛД ₅₀	<1 мг/кг
Токсичность	

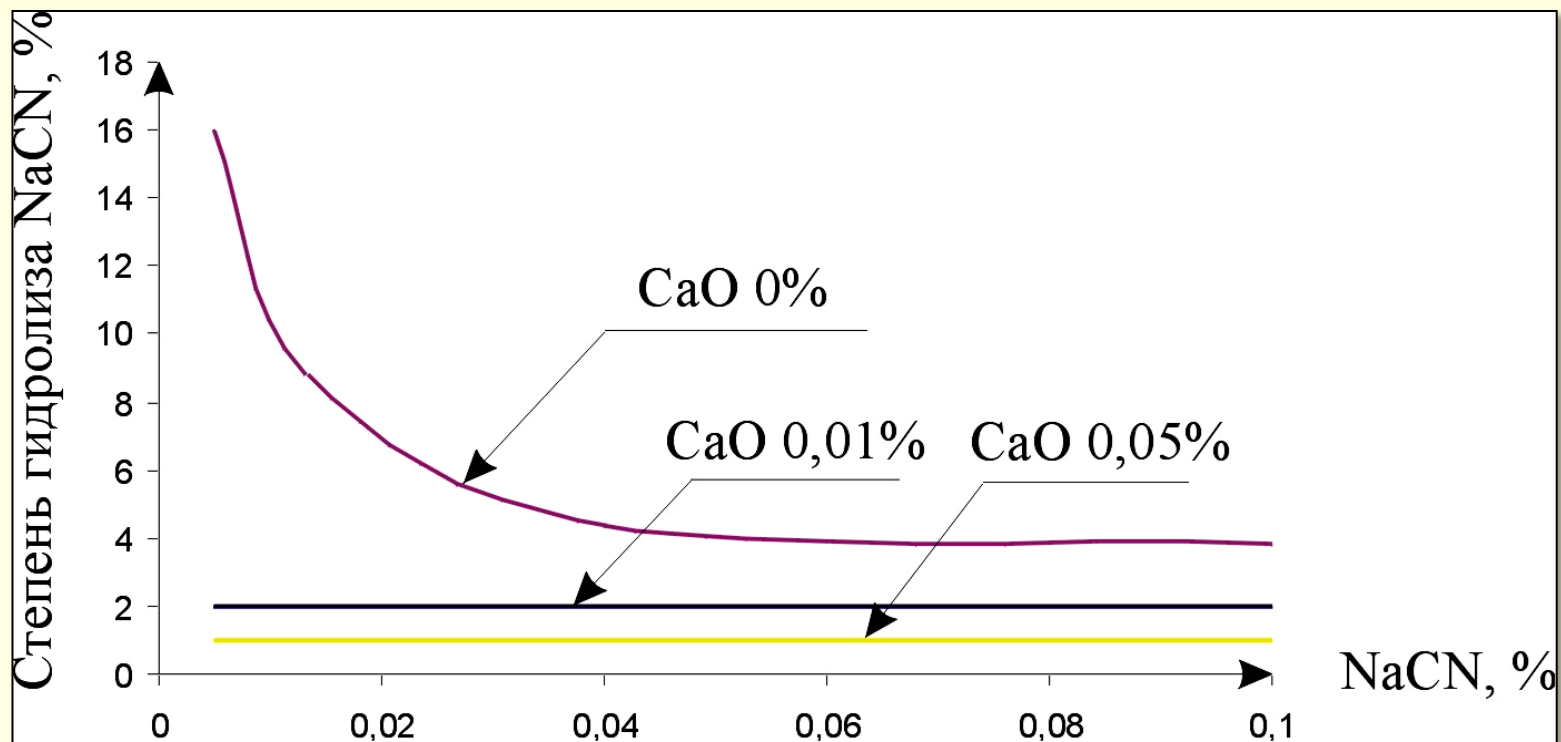
Гидролиз цианистых растворов

Это явление крайне нежелательно, т.к. ведет к потере цианида и отравлению окружающей атмосферы парами очень ядовитой синильной кислоты.

Как видно из приведенной реакции степень гидролиза цианидов можно уменьшить путем введения в раствор щелочи в небольших количествах.

Эту щелочь называют защитной. Чаще всего в раствор вводят CaO , который дает Ca(OH)_2 .

Эффект от введения защитной щёлочи



Гидролиз цианистых растворов

Увлекаться большими количествами защитной щелочи не следует, т.к. это влияет на равновесие реакций цианирования основных компонентов – Au и Ag.

Также замечено, что с повышением температуры степень гидролиза растет. Поэтому процесс цианирования ведут при обычных температурах (10-20 °C).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА

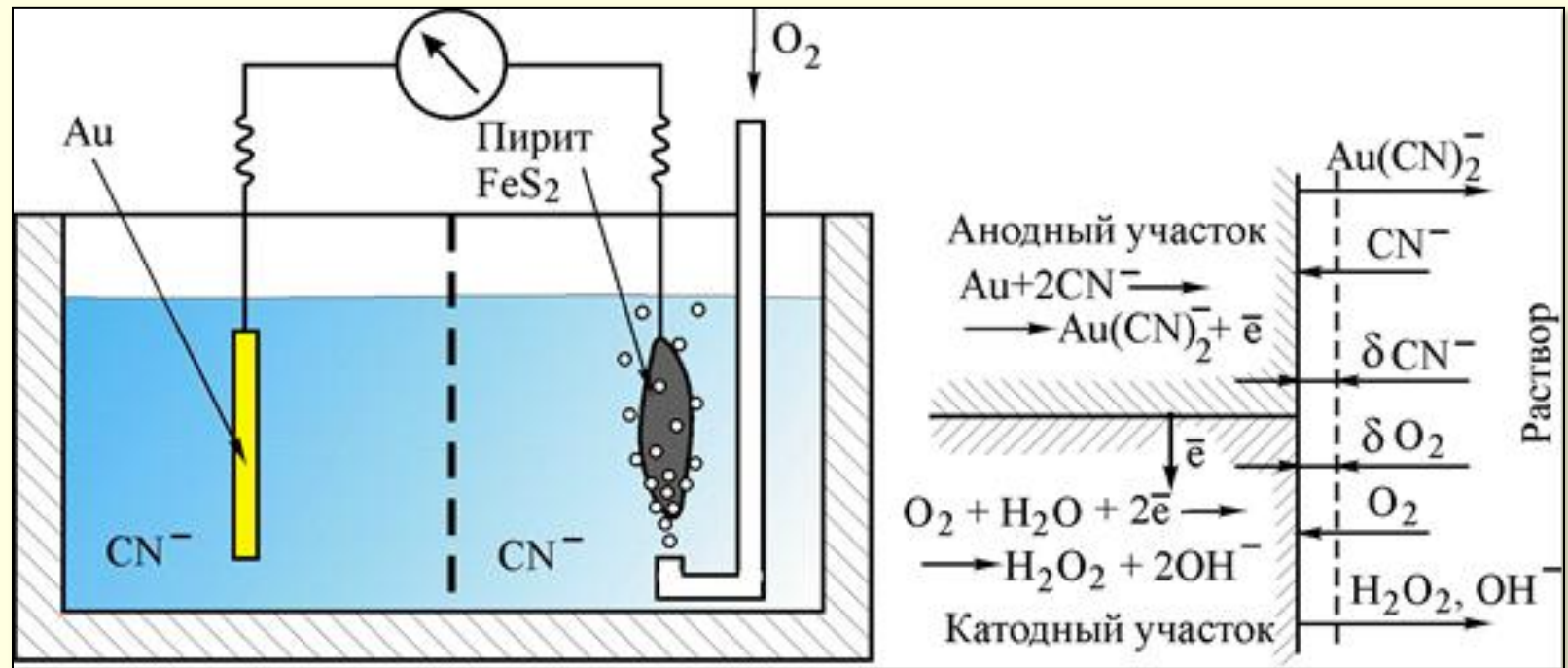
Лекция 5. Вскрытие руд и концентратов цианированием

Электрохимическая природа растворения благородных металлов

Электрохимическая природа растворения благородных металлов

Согласно современным представлениям, процесс цианирования Au и Ag является электрохимическим и подчиняется общим закономерностям электрохимической коррозии. Следовательно, растворение золота и серебра в цианистых растворах можно рассматривать как результат действия гальванического элемента, одним из электродов которого является частица золота, а другим – какой-либо электропроводный минерал, в который эта частица вкраплена.

Электрохимическое растворение золота в цианистом растворе



ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА

Лекция 5. Вскрытие руд и концентратов цианированием

Взаимодействие цианистых растворов с сопутствующими минералами

Взаимодействие цианистых растворов с сопутствующими минералами

Среди большого числа минералов, встречающихся в золотых рудах и сильно влияющих на процесс цианирования, особое место занимают минералы железа и меди, в меньшей степени влияют минералы сурьмы, мышьяка, цинка, ртути, свинца.

Взаимодействие с минералами железа

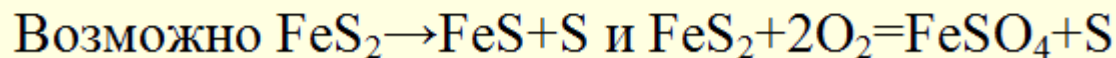
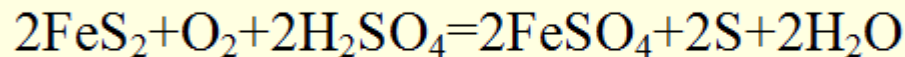
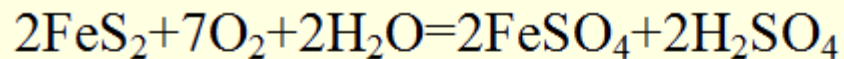
Минералы железа практически всегда входят в состав золотоносных руд.

Оксидные минералы железа – гематит Fe_2O_3 , магнетит Fe_3O_4 , гетит $FeOOH$, сидерит $FeCO_3$ и др. практически не взаимодействуют с цианистыми растворами и не оказывают вредного влияния на процесс.

Напротив, сульфидные минералы железа – пирит и марказит FeS_2 , пирротин FeS претерпевают превращения в процессе цианирования, вызывая ряд нежелательных явлений.

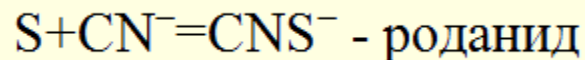
Взаимодействие с минералами железа

В присутствии влаги под действием кислорода воздуха сульфидные минералы железа окисляются по следующей схеме:

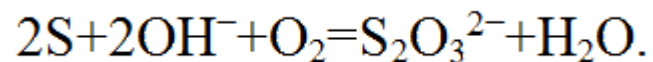


Взаимодействие с минералами железа

Далее идут следующие реакции:

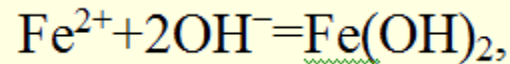


Часть серы может окисляться с образованием относительно безвредных ионов тиосульфата:

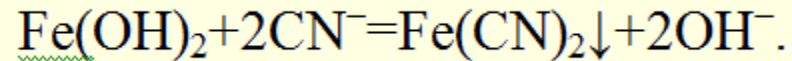


Взаимодействие с минералами железа

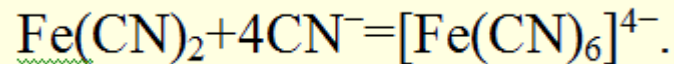
В щелочных цианистых растворах соединения Fe^{2+} переходят в гидроксиды:



которые взаимодействуют с CN^{-} по уравнению реакции:

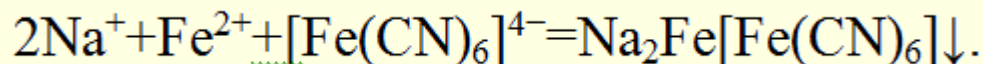


Белый осадок $Fe(CN)_2$ нерастворим в воде, но растворим в избытке цианида:

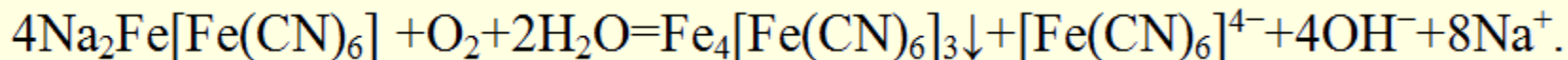


Взаимодействие с минералами железа

Если концентрация защитной щелочи в растворе недостаточна, то в растворе могут быть ионы Na^+ , Fe^{2+} и это может привести к образованию голубовато-белому осадку железистосинеродистой соли Fe^{2+} :

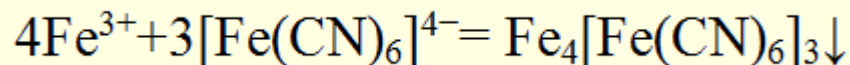


При окислении кислородом воздуха последняя превращается в берлинскую лазурь – железосинеродистое Fe^{3+} :

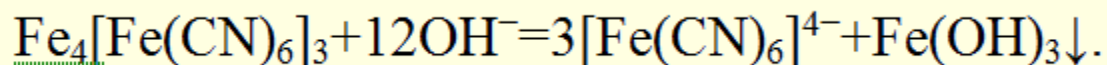


Взаимодействие с минералами железа

При недостатке защитной щелочи может идти прямая реакция (синяя окраска):



Появление синей окраски раствора говорит о недостатке защитной щелочи. При добавлении щелочи окраска исчезает вследствие реакции:



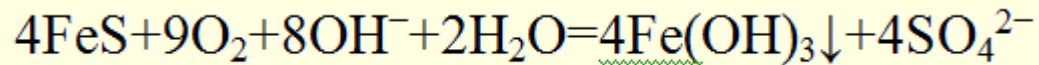
Взаимодействие с минералами железа

Негативные эффекты из взаимодействия с Fe:

- + уменьшение скорости и полноты извлечения золота вследствие сильного снижения концентрации кислорода в цианистых растворах и накопления в них сульфидов щелочных и щелочноземельных металлов,*
- + повышенный расход цианида, связанный, в основном, с бесполезным переводом его в роданистые и железистосинеродистые соли железа.*

Пути устранения влияния минералов железа

1) аэрация руды в щелочном растворе перед цианированием:

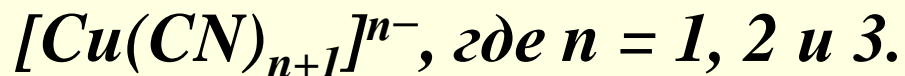


Fe(OH)₃ не взаимодействует с цианидом и является защитной пленкой на поверхности сульфидного минерала, что предотвращает взаимодействие сульфида с цианидом.

2) интенсивная аэрация при цианировании – увеличение концентрации кислорода в растворе, что приводит к увеличению скорости растворения золота.

Взаимодействие с минералами меди

Минералы меди очень часто присутствуют в золотосодержащих рудах в различных количествах. Абсолютное большинство из 9-ти промышленных минералов меди довольно полно и быстро растворяются в цианистых растворах с образованием комплексных анионов с общей формулой:

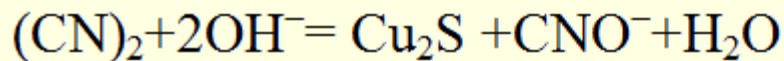
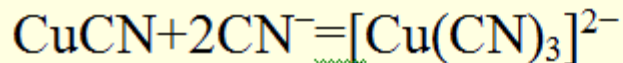
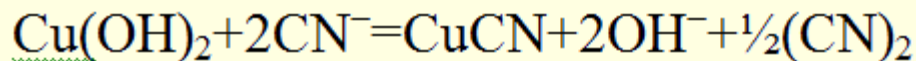
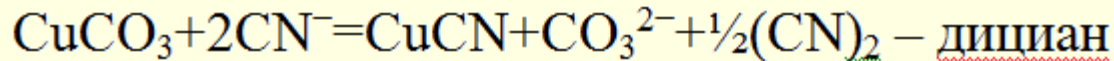


Взаимодействие с минералами меди

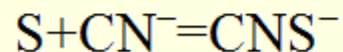
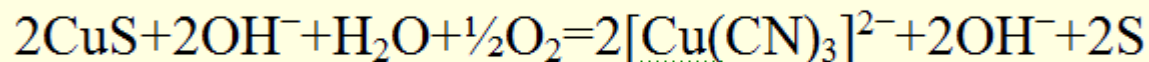
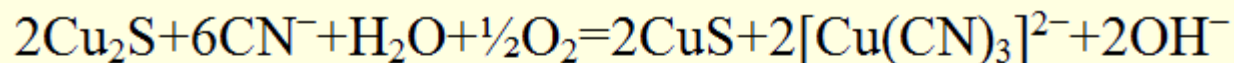
*В диапазоне концентраций свободного цианида $2,5 \cdot 10^{-5} \div 2 \cdot 10^{-2}$ г-ион/л преобладающей формой меди в цианистых растворах является комплексный анион $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$. При $[\text{CN}^-] > 2 \cdot 10^{-2}$ г-ион/л (0,1% NaCN) большая часть меди присутствует в растворе в виде комплекса $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$. Анион $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ в ощутимых количествах может присутствовать лишь в **очень разбавленных** по цианиду **растворах**. Простые катионы Cu^+ в цианистых растворах практически отсутствуют.*

Механизмы растворения минералов меди

Минерал **азурит** – $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. Особенность – восстановление Cu^{2+} до Cu^+ за счет ионов CN^-



Минерал **халькозин** – Cu_2S .



Взаимодействие с минералами меди

Таким образом, присутствие даже небольших количеств меди в золотой руде может вызвать такой большой расход цианида, что передел окажется нерентабельным.

*Поэтому такие руды подвергают специальным методам переработки: для сульфидных руд – **флотация**; для труднофлотируемых минералов – **обработка руд серной кислотой** с выделением раствора меди.*



ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
Кафедра ХТРЭ

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА

*Лекция 5. Вскрытие руд и
концентратов цианированием*

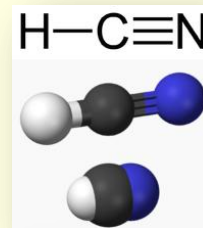
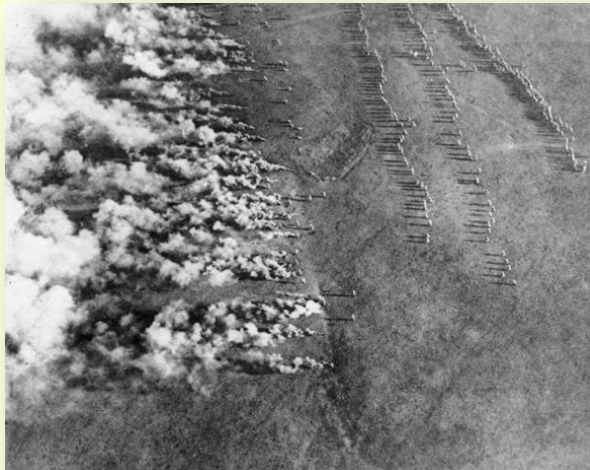


доцент, к.х.н., Оствальд Р.В.

Синильная кислота

Синильная кислота является веществом, вызывающим кислородное голодание тканевого типа.

Антидотные средства: метиленовая синь, тиосульфат натрия и тетраиосульфат натрия, нитрит натрия и этилнитрит и некоторые другие.



Токсикология	
ЛД ₅₀	<1 мг/кг
Токсичность	

