

Министерство образования и науки Российской Федерации

Сибирский федеральный университет

О. Н. Кононова, А. Г. Холмогоров, Ю. С. Кононов

**СОРБЦИОННОЕ
ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЗОЛОТА
ИЗ РАСТВОРОВ И ПУЛЬП.
ХИМИЗМ ПРОЦЕССА,
СЕЛЕКТИВНОСТЬ, ТЕХНОЛОГИЯ**

Монография

Красноярск
СФУ
2011

УДК 669.21/22
ББК 34. 33
К64

Рецензенты:

А. А. Блохин, д-р техн. наук, проф. Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета);

А. М. Долгоносов, д-р хим. наук ведущий научный сотрудник ГЕОХИ РАН;

В. М. Балакин, канд. хим. наук, проф. Уральского лесотехнического университета.

Кононова, О.Н.

К64 Сорбционное извлечение золота из растворов и пульп. Химизм процесса, селективность, технология: монография / О. Н. Кононова, А. Г. Холмогоров, Ю. С. Кононов.– Красноярск : Сиб. федер. ун-т. 2011. – 200 с.
ISBN 978-5-7638-2294-6

Монография содержит теоретические и практические аспекты сорбционного извлечения золота из цианистых, тиосульфатных, тиоцианатных и тиомочевинных растворов, приведены сведения, характеризующие состояние операций при получении золота: химизм процессов, выщелачивание, сорбционное извлечение и десорбцию золота. Особое внимание обращено на критерий выбора способов выщелачивания сорбентов и на факторы, влияющие на селективность извлечения золота из сложных растворов. Обоснован выбор ионита для извлечения золота из щелочных растворов – сильные органические основания с константой кислотной диссоциации (pK_a) более 10. Рассмотрено сорбционное извлечение золота в исследовательском и промышленном масштабах из указанных растворов. Значительное внимание уделено промышленному применению цианидной и нецианидных технологий, где представлен опыт как отечественных, так и зарубежных предприятий.

Предназначена для исследователей и технологов, а также для аспирантов и студентов вузов, изучающих химию, технологию и металлургию благородных металлов.

**УДК 669.21/22
ББК 33.34**

ISBN 978-5-7638-2294-6

© Сибирский федеральный университет, 2011

ПРЕДИСЛОВИЕ

В связи с выработкой россыпных месторождений золота и вовлечением в переработку коренных месторождений с низким содержанием золота и сложным составом, а также вторичного сырья, требуются новые, более эффективные технологии. Выщелачивание золота цианированием с сорбционным извлечением из растворов и пульпы, элюированием золота сернокислыми растворами тиомочевины с последующим осаждением из элюатов электролизом является основным способом промышленного его получения.

Существенное упрощение схемы получения золота связано с созданием и использованием анионитов, обладающих свойствами сильных органических оснований с pK_a более 10, которые позволяют проводить элюирование золота растворами щелочи. В этом случае десорбция золота щелочными растворами имеет экономическое и экологическое преимущества перед десорбцией кислыми реагентами. Кроме того, анионит, оставаясь все время в условиях щелочного раствора, не подвергается осмотическому удару, что способствует продлению срока его службы.

Технология, основанная на цианидном выщелачивании, в настоящее время является по-прежнему ведущей и подвергается усовершенствованию. Так, например, разрабатывается сорбционное цианирование, совершенствуются способы подготовки упорных руд (например, окислительное и бактериальное разложение минералов, автоклавное выщелачивание). Поэтому в данной работе уделено значительное внимание способам подготовки сырья и разработке критериев подбора ионитов для извлечения золота из цианидных растворов. Показано, что селективность выделения золота из таких растворов повышается при использовании ионитов с редко расположенными функциональными группами, которые обладают повышенным сродством к однозарядным ионам.

Золоторудное сырье, содержащее медистые или сурьмянистые минералы, при цианировании требует повышенного расхода реагента из-за высокой комплексообразующей способности цианида, приводящей к образованию устойчивых комплексов с цветными металлами

и железом, присутствующими в сырье. Такие упорные руды и концентраты практически нерационально перерабатывать методом цианирования, что заставляет обращаться к использованию других комплексообразующих реагентов, применяя для выщелачивания золота альтернативные цианиду тиосульфаты, тиоцианаты или тиомочевину. При этом значительно увеличивается скорость процесса выщелачивания и возрастает полнота растворения золота.

В связи с вышеизложенным в данной книге приводятся сведения, характеризующие проблемы получения золота: выщелачивание (цианидное и при помощи нецианидных реагентов), извлечение золота на ионитах и его сравнение с сорбцией на углеродных адсорбентах, десорбция золота. Особое внимание уделено критериям выбора как способов выщелачивания, так и ионитов, рассмотрены факторы, влияющие на извлечение золота из сложных растворов.

Известно, что состояние золота в растворах в виде комплексных ионов определяет выбор сорбентов для его извлечения. Так, для работы в щелочных средах наиболее пригодны сильные органические основания с $pK_a > 10$. В этом случае десорбция золота щелочными растворами имеет экономическое и экологическое преимущества перед десорбцией кислыми реагентами. Основность анионитов играет главную роль и при извлечении золота из кислых тиоцианатных растворов. Сорбированные тиоцианатные комплексы золота можно эффективно извлечь при помощи щелочных растворов тиоцианата калия.

Значительное место в данной монографии уделено промышленному применению цианидной и нецианидных технологий, где представлен опыт как отечественных, так и зарубежных разработок. Все вышеизложенное позволяет рекомендовать данную книгу как для научных и инженерно-технических работников, так и для студентов, специализирующихся в области металлургии золота.

Главы 1, 3 – 6 написаны О. Н. Кононовой, глава 2 – Ю. С. Коновым и А. Г. Холмогоровым.

Авторы благодарят Московское представительство фирмы Rigolite Int. Ltd. за любезно предоставленные образцы ионитов.

Глава 1

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЗОЛОТА

Золото – элемент 1-й группы побочной подгруппы периодической системы элементов Д. И. Менделеева с порядковым номером 79, внешняя электронная оболочка которого $5d^{10}6s^1$ определяет его комплексобразующие свойства. Золото – наиболее благородный из всех металлов, реагирует с галогенами, наиболее реакционноспособным по отношению к золоту является бром (Бусев, 1973; Паддефет, 1982). При высокой температуре золото реагирует с теллуrom, образуя $AuTe_2$ (Некрасов, 1973). Взаимодействие золота с хлором подробно изучено, поскольку хлорирование применяют для его очистки. Золото растворяется в соляной кислоте в присутствии гипохлорит-ионов или железа (III), служащих окислителями (Масленицкий и др., 1987).

Золото растворяется в водных растворах, содержащих комплексобразователь и окислитель. В соляной или азотной кислотах в заметной степени растворения золота не наблюдается, но этот металл легко растворяется в царской водке с образованием золотохлористоводородной кислоты $H[AuCl_4]$.

Для комплексов золота известны степени окисления +1, +2, +3 и +5, однако наиболее часто встречаются соединения золота в степенях окисления +1 и +3 (Некрасов, 1973; Паддефет, 1982).

Соединения золота (I) способны к диспропорционированию в водном растворе согласно уравнению



Поскольку ион Au^+ имеет электронную конфигурацию с заполненными оболочками $[Xe]4f^{14}6d^{10}$, то комплексы золота (I) диамагнитны и образуют правильные структуры (Паддефет, 1982). Наиболее характерна линейная конфигурация комплексов, координационное число центрального атома золота равно двум (Baenziger et al., 1974). При этом комплексы такого типа могут быть как катионными, так и анионными. В этом от-

ношении золото (I) отличается от меди (I) и серебра (I), которые обычно образуют комплексы с более высокими координационными числами.

Все соединения золота (III) диамагнитны и обладают низкоспиновой электронной конфигурацией $5d^8$, подавляющее большинство этих соединений имеет четырехкоординационную плоско-квадратную конфигурацию. Примерами таких соединений являются комплексные ионы $[AuCl_4]^-$ и $[Au(NH_3)_4]^+$. Пятикоординационные комплексы золота (III) образуются редко, они имеют конфигурацию правильной или искаженной тетрагональной пирамиды (Baenziger et al., 1974; Паддефет, 1982).

Причина химической инертности золота заключается в величине его окислительно-восстановительного потенциала ($E^0 = +1.7$ В).

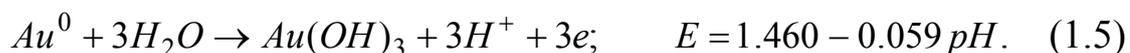
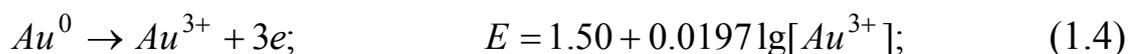


Реакция окисления обеспечивается комплексообразованием аква-иона золота. В присутствии лигандов, вступающих с золотом в комплексообразование, окислительно-восстановительные потенциалы уменьшаются согласно уравнению Нернста:

$$E = E^0 + 2.303(RT/nF) \lg[Au^+]/[Au^0], \quad (1.3)$$

где E^0 – стандартный электродный потенциал, составляющий для пары (1.2) +1.7 В. Таким образом, $E = 1.7 + 0.059 \lg[Au^+]$.

Аналогичные выражения можно получить и для других окислительно-восстановительных процессов:



Эти реакции могут протекать только в присутствии достаточно сильного окислителя; кроме того, реакции в водных растворах ограничены пределами устойчивости воды к окислению до кислорода или восстановлению до водорода. Равновесие в окислительно-восстановительной системе можно отразить графически на диаграмме Пурбэ, в которой представляют состояние системы элемент (или ион) – вода в

координатах электродный потенциал – рН. Электродные потенциалы (φ или Eh) выражены в вольтах по водородной шкале. Линиями 1 и 2 ограничена область устойчивости воды.

Диаграммы Пурбэ служат химико-термодинамической основой при решении вопросов об устойчивости того или иного состояния системы и о возможности протекания в ней какой-либо реакции (Новый справочник, 2002). На рис.1.1 представлена диаграмма Пурбэ для системы $Au - H_2O$, из которой видно, что окисленные формы золота существуют при потенциалах, лежащих выше линии 1. В этих условиях вода окисляется до кислорода, а различные соединения золота восстанавливаются до Au^0 .

В табл. 1.1 приведены характерные значения потенциалов. Ряд, построенный по возрастанию E^0 , в таком случае соответствует ряду уменьшения устойчивости соответствующих комплексов. Значения констант устойчивости комплексов золота (I) и (III) приведены в табл. 1.2.

Р. М. Паддефетом (1982) показана связь между окислительными потенциалами $E^0_{Au^0/Au^+}$, $E^0_{Au^0/Au^{3+}}$ и $E^0_{Au^+/Au^{3+}}$:

$$3 E^0_{Au^0/Au^{3+}} \approx 2 E^0_{Au^+/Au^{3+}} + E^0_{Au^0/Au^+} \quad (1.6)$$

Следовательно, пойдет ли окисление золота до комплекса $[AuL_2]^+$ или до $[AuL_4]^{3+}$ в присутствии данного лиганда, зависит от силы используемого окислителя и от относительных значений $E^0_{Au^0/Au^+}$ и $E^0_{Au^0/Au^{3+}}$.

Точно так же важно установить вероятность диспропорционирования комплекса золота (I) согласно приведенному уравнению

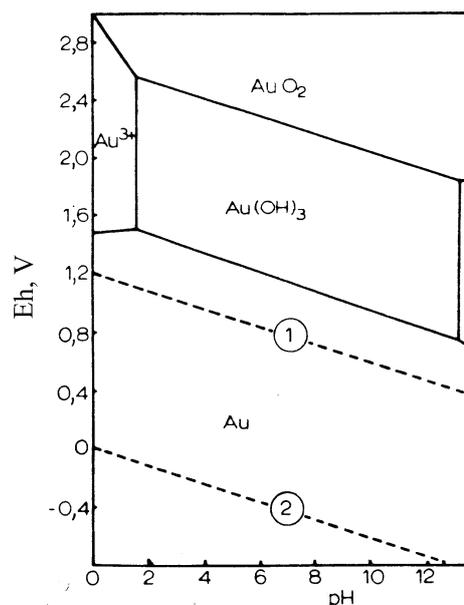


Рис. 1.1. Диаграммы Eh – рН для системы Au–H₂O при 25 °С. Концентрация всех золотосодержащих частиц 10⁻⁴ моль/л (Р. Паддефет, 1982)

Константа равновесия этой реакции задается выражением

$$\lg K = \left(\frac{2F}{2,303RT} \right) \cdot (E^0_{Au^0/Au^+} - E^0_{Au^0/Au^{3+}}). \quad (1.8)$$

Таблица 1.1

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы окисления золота в присутствии различных лигандов
(по данным R. Hancock et al., 1972, 1974)

Лиганд	$E^0_{Au^0/Au^{3+}}$	$E^0_{Au^0/Au^+}$	$E^0_{Au^+/Au^{3+}}$
H_2O	+1.7 (+2.12)	+1.50	+1.4
Cl^-	+1.15	+1.00	+0.93
Br^-	+0.96	+0.86	+0.81
I^-	+0.56	+0.57	+0.57
SCN^-	+0.67	+0.64	+0.61
NH_3	+0.563	+0.325	+0.206
Тиомочевина	–	+0.38 (+0.352)	–
Селеномочевина	–	+0.20	–
CN^-	–	-0.31	–

Таблица 1.2

Устойчивость комплексов золота с различными лигандами*

Комплекс	$\lg K$	Структура	Источник
$[Au(CN)_2]^-$	38.3 (41.8)	Линейная	Smith, 1989
$[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$	28.0	Линейная	Sullivan, 1997
$[Au(NH_2)_2CS)_2]^+$	23.3	Линейная	Marsden, 2006
$[Au(SCN)_2]^-$	20 (25)	Линейная	Пещевицкий, 1970 Smith, 1989
$[AuI_2]^-$	22.1	Линейная	Пещевицкий, 1970
$[AuBr_2]^-$	12.5 (15.6)	Линейная	Пещевицкий, 1970
$[AuCl_4]^-$	25.6	Плоский квадрат	Wang, 1992
$[AuI_4]^-$	51.2	Плоский квадрат	Пещевицкий, 1970
$[AuBr_4]^-$	35.5 (36.9)	Плоский квадрат	Пещевицкий, 1970
$[Au(SCN)_4]^-$	42 (47.8)	Плоский квадрат	Sillen, 1964, Пещевицкий, 1970, Инцеди, 1979

* В дальнейшем имеют место различия в величинах констант устойчивости комплексов золота, что связано с использованием различных литературных данных.

Таким образом, диспропорционирование золота (I) до золота (III) выгодно, когда $E^0_{Au^0/Au^+} > E^0_{Au^0/Au^{3+}}$. Вычисленные значения K для разных лигандов L равны следующему: $H_2O - 10^{10}$; $Cl^- - 5 \cdot 10^7$; $Br^- - 10^5$; $SCN^- - 2,1$. Для CN^- значение K согласно оценке Паддефета (1982) составляет примерно 10^{-25} . Диспропорционирование комплекса $[AuL_2]^+$ становится энергетически менее выгодным по мере роста поляризуемости лиганда L . Это явление, вероятно, отчасти обусловлено тем, что золото (I) обладает большим сродством к «мягким» поляризуемым лигандам, чем золото (III) (Нансоок, 1974; Паддефет, 1982). Однако следует отметить, что по значениям стандартных электродных потенциалов можно судить только о термодинамической возможности реакции. Насколько легко пойдет та или иная реакция во многом зависит и от кинетических факторов.

Процесс окисления золота, переводение его в водный раствор в виде комплексных соединений имеет важное практическое значение. В последнее время все больше увеличивается доля добычи золота из «бедного» сырья, осуществляемая главным образом гидрометаллургическим способом (Шаров, 2001; Nabashi, 2005). Этот способ включает в себя два основных процесса: растворение золота и последующее выделение благородного металла из этого раствора, сопровождающееся, как правило, отделением от сопутствующих золоту металлов. Эффективность этих процессов, а также многие из их особенностей определяются специфическими физико-химическими свойствами золота, склонностью его к комплексообразованию с теми или иными лигандами.

Список литературы

1. Бусев, А. И. Аналитическая химия золота / А. И. Бусев, В. М. Иванов. – М. : Наука, 1973. – 263 с.
2. Инцеди, Я. Применение комплексов в аналитической химии / Я. Инцеди. – М. : Мир, 1979. – 376 с.
3. Масленицкий, И. Н. Metallургия благородных металлов / И. Н. Масленицкий, Л. В. Чугаев, В. Ф. Борбат [и др.] – М. : Metallургия, 1987. – 432 с.
4. Некрасов, Б. В. Основы общей химии / Б. В. Некрасов. – М. : Химия, 1973. – Т. 1. – С. 656.

5. Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия. – СПб. : Мир и семья, 2002. – Ч. 1. – С.964.
6. Паддефет, Р. М. Химия золота / Р. М. Паддефет. – М. : Мир, 1982. – 259 с.
7. Пещевицкий, Б. И. Устойчивость комплексных соединений золота в водных растворах / Б. И. Пещевицкий, А. М. Еренбург, В. И. Белеванцев [и др.] // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1970. – Вып. 4. – С. 75 – 81.
8. Шаров, Г. Н. Прогнозирование крупных месторождений золота / Г. Н. Шаров, И. В. Демидов // Золото Сибири: геология, геохимия, технология, экономика. – Красноярск : КНИИГТиМС, 2001. – С. 56 – 67. (Тр. 2-го Междунар. Симпозиума).
9. Baenziger, N. C. Crystal and molecular structure of chloro-bis-(triphenylphosphine) gold (I) hemibenzenate / N. C. Baenziger, K. M. Dittmore, J. R. Doyle // J. Inorg. Chem. – 1974. – V. 13. – P. 805–811.
10. Habashi, F. A short story of hydrometallurgy / F. Habashi // Hydrometallurgy. – 2005. – V. 79. – P. 15–22.
11. Hancock, R. D. Stabilities of the cyanide complexes of the monovalent group IB metal ions in aqueous solutions / R. D. Hancock, N. P. Finkelstein, A. Evers // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1972. – V. 34. – P. 3747–3751.
12. Hancock, R. D. Linear free energy relationships in aqueous complex-formation reactions of the d^{10} metal ions / R. D. Hancock, N. P. Finkelstein, A. Evers // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1974. – V. 36. – P. 2539–2543.
13. Marsden, J. O. The chemistry of gold extraction / J. O. Marsden, C. L. House. – Soc. Min., Metallurgy and Exploration inc., 2006. – 651 p.
14. Sillen, G. Stability constants of metal-ion complexes / G. Sillen // J. Chem. Soc. – 1964. – V. 1. – P. 103–137.
15. Smith, R. M. Critical stability constants / R. M. Smith, A. E. Martell. – London: Plenum Press, 1989. – V. 5. – P. 259–295.
16. Sullivan, A. M. Electrochemical study of the gold thiosulfate reduction / A. M. Sullivan, P. A. Kohl // Electrochem. Soc. – 1997. – V. 144. – P. 1686–1690.
17. Wang, X. H. Electrochemistry in mineral and processing. III / X. H. Wang // The Electrochem. Soc. – 1992. – No. 3. – P. 452–477.

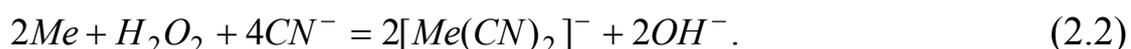
Глава 2

ЦИАНИДНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЗОЛОТА

2.1. Термодинамика процесса выщелачивания золота цианированием

Выщелачивание благородных металлов осуществляется с помощью разбавленных растворов цианистых солей щелочных или щелочноземельных металлов (KCN , $NaCN$, $Ca(CN)_2$) в присутствии кислорода воздуха. Этот процесс описан И. Н. Масленицким и др. (1987).

При осуществлении цианирования происходит окисление золота и серебра кислородом воздуха до их ионного состояния в виде $Me(+1)$, в результате чего благородные металлы переходят в раствор в виде комплексных анионов $[Me(CN)_2]^-$. В общем виде эти процессы можно представить следующими уравнениями:



Следует отметить, что для золота вероятность протекания реакции (2.2) невелика, поэтому процесс протекает согласно реакции (2.1), т. е.



Однако для серебра процесс цианидного растворения протекает несколько иначе, чем для золота, поскольку практически весь образующийся согласно реакции (2.1) пероксид водорода вступает во взаимодействие по реакции (2.2), поэтому растворение серебра можно представить следующим образом:



Последняя реакция является суммой реакций (2.1) и (2.2).

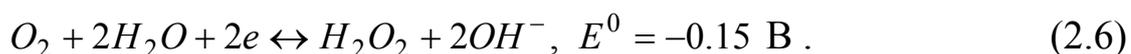
Далее представляет интерес рассмотреть термодинамическую вероятность протекания приведенных выше реакций.

Известно, что окислительный потенциал золота весьма высок: $Au \leftrightarrow Au^+ + e, E^0 = +1.7 \text{ В}$. Поэтому большинство окислителей, обладающих более отрицательными потенциалами, не могут окислять золото.

Так как цианистые растворы имеют щелочной характер, то гидрометаллургия цианирования использует в этих средах наиболее доступный и дешевый окислитель – кислород, окислительный потенциал которого значительно меньше потенциала золота:



Восстановление кислорода до пероксида водорода описывается уравнением



Процесс восстановления пероксида водорода до гидроксид-ионов протекает следующим образом:



Как видно, величины окислительных потенциалов процессов (2.6) и (2.7) также недостаточны для того, чтобы окислить металлическое золото и перевести его в раствор в виде катионов Au^+ .

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

$$E = E^0 + (RT / nF) \ln a_{Me^{n+}}, \quad (2.8)$$

где E – потенциал металла в растворе его соли, В; E^0 – стандартный потенциал металла, В; R – универсальная газовая постоянная, $R = 8.314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$; T – температура, К; n – число электронов, участвующих в реакции; F – число Фарадея, $F = 96500 \text{ Кл}/\text{моль}$; $a_{Me^{n+}}$ – активность катионов металла в растворе.

Подставляя в уравнение (2.8) константы и переходя от натуральных логарифмов к десятичным, получим для золота при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ выражение

$$E = 1.7 + 0.059 \lg a_{Au^+}. \quad (2.9)$$

Из уравнения (2.9) видно, что, уменьшая активность ионов Au^+ в растворе, можно снизить потенциал золота в системе. Как уже указывалось выше (гл. 1), этот эффект можно получить при комплексообразовании золота. Известно, что в основе процесса цианирования лежит образование очень прочных цианидных комплексов золота $[Au(CN)_2]^-$ при его растворении в цианистых растворах.

Равновесие диссоциации этого комплекса записывается уравнением



Это равновесие сильно сдвинуто влево и характеризуется весьма большой величиной константы устойчивости:

$$\beta = \frac{a_{[Au(CN)_2]^-}}{a_{Au^+} \cdot a_{CN^-}^2} = 9.1 \cdot 10^{42}. \quad (2.11)$$

Поэтому в присутствии цианид-ионов активность ионов Au^+ резко уменьшается.

Из уравнения (2.11) можно найти активность ионов Au^+ и подставить ее значение в уравнение (2.9):

$$E = +1.7 + 0.059 \lg \frac{a_{[Au(CN)_2]^-}}{9.1 \cdot 10^{42} a_{CN^-}^2}. \quad (2.12)$$

После упрощения получим

$$E = -0.71 + 0.059 \lg(a_{[Au(CN)_2]^-} / a_{CN^-}^2). \quad (2.13)$$

Это выражение характеризует потенциал золота в растворе, содержащем свободные цианид-ионы:



Стандартный потенциал этой полуреакции (при $a_{[Au(CN)_2]^-} = 1$ и $a_{CN^-} = 1$) равен -0.71 В. Зная стандартные потенциалы полуреакций

окисления и восстановления, можно рассчитать константы равновесия и изменение изобарно-изотермического потенциала реакций (2.1) и (2.2):

$$\lg K = \frac{(E_0^{ок} - E_0^в) \cdot nF}{2.3RT}, \quad (2.15)$$

$$\Delta G_{298}^0 = -(E_0^{ок} - E_0^в) \cdot nF, \quad (2.16)$$

где K – константа равновесия; $E_0^{ок}$ и $E_0^в$ – стандартные потенциалы окислителя и восстановителя соответственно, В; ΔG_{298}^0 – изменение изобарно-изотермического потенциала реакции в стандартных условиях, Дж.

Таким образом, для растворения золота по реакции (2.1) при 25 °С

$$\lg K = \frac{[-0.15 - (-0.71)] \cdot 2 \cdot 96500}{2.3 \cdot 8.314 \cdot 298} \approx 18.97, \quad K \approx 2 \cdot 10^{19}, \quad (2.17)$$

$$\Delta G_{298}^0 = -[-0.15 - (-0.71)] \cdot 2 \cdot 96500 \cdot 10^{-3} = -108.08 \text{ кДж}. \quad (2.18)$$

Для растворения золота по реакции (2.2) при 25 °С

$$\lg K = \frac{[+0.95 - (-0.71)] \cdot 2 \cdot 96500}{2.3 \cdot 8.314 \cdot 298} \approx 56.2, \quad K \approx 3 \cdot 10^{56}, \quad (2.19)$$

$$\Delta G_{298}^0 = -[+0.95 - (-0.71)] \cdot 2 \cdot 96500 \cdot 10^{-3} = -320.4 \text{ кДж}. \quad (2.20)$$

Полученные большие величины констант равновесия и уменьшение изобарно-изотермического потенциала показывают, что реакции (2.1) и (2.2) должны протекать количественно в сторону растворения золота.

Таким образом, приведенные расчеты подтверждают вышесказанное, что при связывании катионов Au^+ в прочный комплекс цианид-ионы резко снижают окислительный потенциал золота, чем и создаются термодинамические предпосылки для его окисления кислородом и перевода в раствор в виде комплексного аниона $[Au(CN)_2]^-$.

Следует отметить, что, несмотря на термодинамическую вероятность реакций (2.1) и (2.2), растворение золота, как было отмечено, протекает главным образом по реакции (2.1). Реакция (2.2) осуществляется лишь в небольшой степени из-за кинетических осложнений (Масленицкий и др., 1987).

2.2. Подготовка руд и концентратов к цианидному выщелачиванию золота

Проблема извлечения золота из руд и концентратов является очень важной, поскольку более 80 % его запасов находится в коренных месторождениях. Имеются такие месторождения, из руд и концентратов которых золото не выщелачивается в достаточной степени, т.е. наблюдается так называемая их упорность. Упорность золотосодержащих руд и концентратов обусловлена в том числе очень тонкой вкрапленностью золота в плотных сульфидных минералах железа и мышьяка, что не позволяет извлечь его методом выщелачивания цианистыми реагентами.

Для повышения степени извлечения золота из упорных руд и концентратов предложены следующие методы их предварительной подготовки к выщелачиванию:

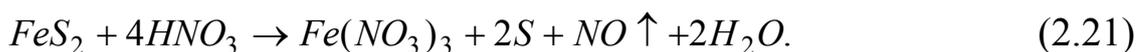
- окислительный обжиг;
- химическое окисление сульфидов в растворах минеральных кислот и щелочей;
- окисление кислородом в автоклаве;
- бактериальное окисление сульфидных минералов.

Окислительный обжиг мышьяксодержащих сульфидных концентратов с переводом мышьяка в оксидные формы как метод, загрязняющий окружающую среду, в зарубежной практике заменяется другими, менее экологически опасными способами. К ним можно отнести процесс окислительно-сульфидизирующего обжига с переводом мышьяка в малотоксичный продукт – сульфид мышьяка.

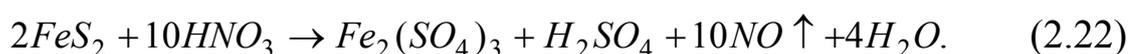
Перспективными для подготовки упорных мышьяксодержащих концентратов к выщелачиванию могут явиться гидрометаллургические методы бактериального или автоклавного окисления, либо химического вскрытия в растворах минеральных кислот.

2.2.1. Кислотно-кислородное и кислотно-солевое разложение золотосодержащих сульфидных минералов

Окисление в азотнокислых растворах. Азотная кислота разлагает FeS_2 (пирит) при атмосферном давлении согласно следующей реакции:



При соблюдении определенных условий (подогрев, использование дополнительных окислителей и др.) процесс растворения пирита в азотной кислоте может протекать с частичным окислением сульфидной серы до сульфатов и серной кислоты:



Аналогично происходит растворение в азотной кислоте и других сульфидных минералов, образующих в данных условиях растворимые в воде соли (нитраты, сульфаты и др.).

Таким образом, азотная кислота может рассматриваться как коллективный окислитель сульфидных минералов и, следовательно, может быть использована для полного вскрытия золота, ассоциированного с указанными минералами.

Образующийся согласно приведенным выше реакциям (2.21) и (2.22) оксид азота (II), благодаря своей низкой растворимости, переходит главным образом в газовую фазу и в присутствии воздуха или кислорода подвергается окислению до диоксида азота. Последний обладает значительно более высокой растворимостью в воде и водных растворах. Это создает предпосылки для регенерации азотной кислоты, которая может быть возвращена в технологический процесс и использована для выщелачивания сульфидов.

Эти закономерности положены в основу процесса кислотно-кислородного разложения (ККР), который может быть осуществлен в виде нитрокс (NITROX) процесса.

Нитрокс – процесс, особенностью которого является выщелачивание сульфидных минералов азотной кислотой в присутствии воздуха при атмосферном давлении и нагревании пульпы до 80–90 °С в течение 1–2 ч. Этот вариант обеспечивает полное окисление железа, мышьяка, сульфидной серы и цветных металлов, присутствующих в исходном сырье. Достоинством процесса является безавтоклавный режим. Кроме того, связывание газообразного оксида азота (II) кислородом воздуха в зоне реакции позволяет избежать газовых выбросов из аппаратов, где протекает процесс ККР. Недостатком данного варианта следует считать образование значительного количества элементной серы, отрицательно сказывающейся на последующем извлечении золота из остатков ККР методом цианирования. С целью уст-

ранения отрицательного влияния серы рекомендуется подвергать золотосодержащие остатки ККР горячей известковой обработке или обжигу (Кунбазаров, 1980).

Окисление в кислотно-солевых растворах. Кислотно-солевое разложение пирита и арсенопирита осуществляется при концентрации железа (III) порядка 0.4–0.5 моль/л и азотной или серной кислоты 0.1 моль/л.

Этот метод в сочетании с бактериальным поддержанием окисленной формы железа хорошо исследован и применяется в промышленности, в частности в гидрометаллургии золота, для вскрытия минералов с тонкодисперсным золотом, создавая тем самым благоприятные условия для его выщелачивания. Поддержание окислительной способности раствора железа (III) возможно также химическим способом, например, путем окисления железа кислородом воздуха. Регенерацию железа (III) осуществляют в промежуточной емкости путем барботажа воздухом.

2.2.2. Окисление кислородом в автоклаве

Автоклавное разложение сульфидных минералов перед выщелачиванием золота обеспечивает доступ растворителя к частицам золота. Степень разложения сульфидов диктуется дисперсностью частиц золота и трещиноватостью минерала. Для упорных руд с тонкой вкрапленностью золота и недостаточной трещиноватостью требуется полное разложение сульфидных минералов. Получаемый в результате этой операции кек может быть переработан для извлечения золота известными методами.

Окисление пирита кислородом прямо пропорционально давлению кислорода. Скорость окисления пирита более низкая по сравнению с арсенопиритом. В связи с этим технологическое время автоклавного разложения сульфидных концентратов следует рассчитывать по пириту. Основными факторами разложения сульфидов при автоклавной обработке являются температура, парциальное давление кислорода и время процесса (Ласкорин и др., 1980).

Позднее Б. Н. Ласкорин и др. исследовали концентраты золотосодержащих месторождений России и ряда стран СНГ. Оценку автоклавного разложения концентратов проводили по результатам сорбционного выщелачивания золота с анионитом АМ-2Б. Полученные

данные показали, что отрицательное влияние на извлечение золота оказывает наличие в концентратах углистого вещества. Безуглистые концентраты успешно разлагаются в автоклавах при температуре 160–220 °С и давлении кислорода 0,5–1 МПа с извлечением золота при последующем сорбционном выщелачивании 95–99 %. Однако углистые концентраты возможно подвергать окислению в автоклавах с помощью дополнительной операции – термообработки при 450 °С для разложения углистых веществ. Последующее сорбционное выщелачивание золота позволяет извлекать золото на уровне более 90 % (Чугаев и др., 1998).

Существует много разнообразных технологических процессов предварительной обработки золотосодержащих руд, способствующих более полному раскрытию минералов: предварительная аэрация, хлорирование, обжиг, автоклавное выщелачивание. При обжиге и автоклавном выщелачивании сульфиды разрушаются, что способствует последующему цианидному выщелачиванию. В зависимости от минералогического состава руд обычно проводят кислотное автоклавное выщелачивание, а для карбонатных руд – щелочное автоклавное выщелачивание. Подробное рассмотрение автоклавных процессов и сравнение их экономических и технологических показателей приведено Томасом (Thomas, 1991).

Известно, что многие золотосодержащие руды и концентраты трудно поддаются процессу прямого цианирования даже при очень тонком измельчении и повышенных концентрациях цианида в растворе. Такие руды и концентраты называются упорными, и для них необходимы специальные способы предварительной подготовки, обеспечивающие более высокое извлечение золота. При этом главной задачей является идентификация причин упорности, наиболее распространенной из которых является «капсулирование» очень тонких частичек золота в зернах сульфидных минералов. В этом случае окисление сульфидов является наиболее эффективным и универсальным процессом и может быть реализовано путем окислительного обжига, окислением в растворах под высоким давлением, реагентными или бактериальными методами.

Автоклавное окисление является одним из альтернативных методов обработки упорных золотосодержащих сульфидных руд. Степень извлечения золота при этом зависит от температуры, давления, плотности пульпы, скорости перемешивания, продолжительности окисления. Однако доминирующее влияние на данный процесс как в

термодинамическом, так и в кинетическом отношениях, оказывает содержание серы в исходном сырье (Conway et al., 1990).

Остатки автоклавного выщелачивания промывают и нейтрализуют в несколько стадий перед цианированием. Оценка способов предварительной обработки руд и концентратов перед цианированием показывает, что автоклавное окисление имеет преимущества экономического и технического характера перед другими способами (Mason, 1992; Смирнов и др., 2002). Установлено, что успех автоклавного окисления определяется следующими показателями:

- обеспечением высоких значений массопереноса в системе газ – жидкость;
- низким содержанием серы в кеках (100 – 200 г/л в пульпе);
- повышением плотности пульпы до 30 – 40 % твердой фазы;
- снижением тонины помола кека до 45 мкм;
- поддержанием концентрации ионов железа (III) на уровне не ниже 3–5 г/л.

Автоклавному окислению при 160–200 °С и 20–25 атм. в течение 1–3 часов были подвергнуты руды и концентраты различных месторождений России и ряда стран СНГ (Смирнов и др., 2002). Практически во всех случаях (кроме руды месторождения Кокпатас и флотоконцентрата месторождения Бакырчик) извлечение золота в раствор при цианировании было высоким. Углистые концентраты после автоклавной обработки с азотной кислотой легко цианируются с извлечением золота на уровне 99 %. Для захоронения мышьяка в экологически безопасном состоянии рекомендуется осаждение в виде арсената железа при четырехкратном избытке железа.

Таким образом, автоклавное окисление сульфидных концентратов позволяет при последующем выщелачивании золота увеличивать степень его извлечения в раствор на 20–30 %.

2.2.3. Бактериальное окисление сульфидных минералов

Бактериально-химическое вскрытие упорных золотосодержащих руд и концентратов как метод подготовки их к цианированию относится к числу наиболее «молодых» технологических разработок в золотодобывающей промышленности (Лодейщиков, 1999, 2007).

Бактериальное выщелачивание – это избирательное извлечение химических элементов из многокомпонентных соединений посредством