

ЛЕКЦИЯ
СОСТАВИТЬ КОНСПЕКТ ЛЕКЦИИ В ТЕТРАДЕ!!!
Фото загрузить в личный кабинет студента одним файлом.

**ТЕМА 4. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЦИАНИРОВАНИЯ
РУД И КОНЦЕНТРАТОВ**

**4.1 Значение цианистого процесса в технологии переработки
золотосодержащих руд и концентратов**

Процесс *цианирования* является основным методом извлечения золота и серебра из руд и концентратов. *Сущность этого процесса* заключается в том, что измельченный материал, содержащий благородные металлы, приводится в соприкосновение с разбавленными щелочными растворами цианистого натрия, под действием которого золото и серебро переходит в раствор.

Относительная селективность цианида натрия, как растворителя, удачное сочетание процессов растворения и осаждения благородных металлов, простота аппаратного оформления и другие преимущества цианирования делают этот процесс весьма эффективным и производительным, обеспечивая возможность применения данной технологии не только к концентратам, но и к рядовым золотым рудам и даже к хвостам обогащения, содержащим 1-2 г/т золота.

К *достоинствам* цианистого процесса выщелачивания золота, как это не парадоксально звучит на первый взгляд, следует отнести его **экологичность**.

Хорошо известно, что щелочные цианиды калия и натрия относятся к категории СДЯВ, что предъявляет особо жесткие требования к условиям их использования, хранения и транспортировки. Смертельная доза цианида в случае одномоментного попадания его в организм человека определена величиной 100 мг. На цианистые соединения установлены жесткие нормы ПДК (предельно-допустимые концентрации) в воде, составляющие для хозяйственно-питьевых водоемов 0,1, а для рыбохозяйственных водоёмов – 0,05 мг/л. Это определяет недопустимость проникновения цианидов в поверхностные и грунтовые воды и необходимость их глубокого обеззараживания перед сбросом в хвостохранилище.

Вместе с тем отработанные и выводимые из технологического процесса цианистые растворы относительно легко поддаются разложению различными химическими окислителями (хлор, озон, перекись водорода и др.) с образованием в конечном итоге азотсодержащих соединений и углекислоты, которые не только не представляют опасности для окружающей среды, но, наоборот, способствуют развитию флоры и фауны.

Все сказанное в сочетании с относительно низкой концентрацией цианидов в рабочих растворах, неагрессивностью цианистых растворов по отношению к различным конструкционным материалам и реальной

возможностью их химической очистки до требуемых норм ПДК делает использование цианида в технологии получения золота наиболее удобным по сравнению с кислотами, концентрированными щелочами или солевыми растворами.

Практическое осуществление процесса цианирования золотосодержащих руд и концентратов производится несколькими методами, каждый из которых имеет свою область применения и технико-экономические показатели. В настоящее время применяются четыре способа цианирования, к которым относятся следующие:

1. Перколяция - цианирование просачиванием.
2. Кучное выщелачивание.
3. Цианирование перемешиванием.
4. Импульсное цианирование в конусах.

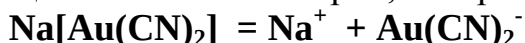
4.2 Механизм растворения золота и серебра в цианистых растворах

О том, что золото растворяется в водных растворах цианидов, стало известно еще в середине 19-го века. Впервые растворимость золота в щелочном растворе цианистого калия обнаружил в 1843 году русский ученый-химик П.Р.Багратион, брат героя Отечественной войны 1812 года русского полководца П.И.Багратиона. Спустя 10 лет английские ученые Эльснер и Фарадей объяснили эту реакцию и дали классическое уравнение, которое легло в основу цианистого процесса переработки золотосодержащих руд и концентратов.

Установлено, что растворение золота в цианистых растворах протекает в присутствии кислорода по реакции:



Из реакции видно, что золото переходит в раствор в виде золотоцианистой соли натрия, которая диссоциирует в растворе на ионы:



Мы видим таким образом, что растворенное золото находится в составе сложного иона, представляющего собой комплексный цианистый анион с одним отрицательным зарядом.

Реакция растворения серебра в цианистом растворе протекает аналогично золоту по уравнению:



Рассмотрим подробно механизм растворения золота в цианистом растворе: почему и как золото переходит в раствор, какие для этого нужно создать условия.

Согласно современным представлениям процесс растворения золота в цианистых растворах является по своей природе электрохимическим и подчиняется общим законам электрохимии.

Известно, что для растворения какого-либо металла необходимо создать как минимум два условия:

- иметь в наличии раствор электролита, в котором растворенное вещество диссоциировано на ионы и проводит электрический ток.
- обеспечить разность потенциалов в форме электрической пары двух металлов, находящихся в растворе в твердом состоянии;

В нашем случае раствор цианистого натрия является электролитом, в нем имеет место реакция диссоциации ионов:



Мы уже знаем, что золото в природе в чистом виде никогда не встречается. Обычно оно находится в виде природного сплава с другими металлами, а в руде оно рассеяно в виде частиц. Трудно допустить, что в процессе тонкого измельчения руды мы полностью обнажаем и изолируем золотые частицы от окружающей породы, поэтому большая часть золотин остается в контакте с сопровождающей горной породой и ее спутниками, каковыми являются кварц, пирит, медный колчедан, галенит и другие минералы.

Наличие контакта между двумя металлами или между золотиной и минералом способствует возникновению разности потенциалов. Золото в этом случае электроположительно к серебру и минералам. Это означает, что при опускании в раствор цианида натрия золота, находящегося в природном сплаве с серебром или в контакте с пиритом, в растворе цианистого электролита протекает ток электронов от поверхности золота к поверхности пирита, как схематично показано на рис. 4.1.

Под влиянием электрического тока катионы Na^+ направляются к катоду-пириту, а анионы CN^- движутся к аноду - золоту. Катионы Na^+ ,

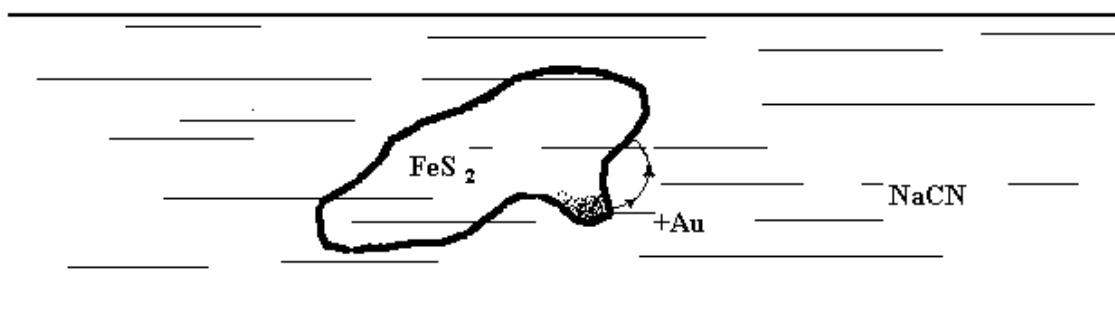


Рис.1 Схема растворения частицы золота, заключенного в пирит.

достигнув катода, отдают свой заряд и натрий тотчас реагирует с водой:

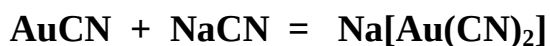


с выделением водорода.

Анионы CN^- точно также, соединившись с анодом, разряжаются и соединяются с золотом по уравнению:



При этом образуется цианистое золото, но оно пока не переходит в раствор. Только взаимодействуя дальше с избытком цианида, образуется двойная цианистая соль золота, которая способна переходить в раствор:



Водород, получившийся по реакции натрия с водой, собирается на поверхности катода и образует с ним гальваническую пару, электродвижущая сила которой направлена в сторону, противоположную направлению первичного тока. И, если при этом не принять мер по удалению водорода, то растворение золота прекратится.

Таким образом, чтобы золото продолжало растворяться, необходимо постоянно убирать с поверхности катода выделяющийся водород. Эту функцию связывания и удаления с поверхности пирита водорода выполняет *кислород*, растворенный в воде.

Механизм растворения серебра в цианистых растворах примерно такой же, если серебро находится в руде в самородном виде или в составе самородного золота. Если серебро связано в химические соединения и присутствует в руде в виде минералов, его растворение протекает, как химическая реакция взаимодействия веществ с образованием растворимых солей серебра. Приведем две реакции растворения минералов серебра в цианистом растворе:



Химические реакции растворения серебра в цианистом растворе достаточно просты и не требуют присутствия кислорода.

4.3 Кинетика процесса цианирования

Под кинетикой понимается скорость протекания технологического процесса и установление факторов, влияющих на продолжительность протекания процесса, в нашем случае - процесса цианирования золотосодержащих руд и концентратов.

Взаимодействие золота и серебра с цианистым раствором протекает на границе раздела двух фаз - твердой и жидкой, поэтому для непрерывного протекания реакции растворения необходим непрерывный подвод реагирующих веществ к этой границе и отвод продуктов реакции. Очевидно, что протекающие при растворении явления не так просты и состоят, как правило, из нескольких последовательных стадий, включающих помимо собственно химической реакции также стадии диффузии исходных веществ и получаемых продуктов.

Известно, что скорость наиболее медленно протекающей стадии определяет скорость всего процесса в целом. Если самая медленная стадия процесса растворения - химическая реакция, то скорость всего процесса определяется исключительно скоростью этой реакции. В данном случае принято говорить, что процесс протекает в *кинетической* области. Если же скорость диффузии реагирующих веществ значительно меньше скорости химической реакции, то определяющим этапом будет диффузия и тогда, как принято говорить, процесс протекает в *диффузионной* области.

Рассмотрим процесс растворения золота в цианистом растворе с кинетической точки зрения. Вокруг частиц золота, находящихся в растворе цианида, находится слой раствора, в котором концентрация цианида ниже, чем во всем объеме раствора, т.к. именно в этом слое цианид интенсивно расходуется на взаимодействие с золотом. Возникающая разница концентраций реагента вблизи поверхности твердой частицы и в объеме раствора приводит к необходимости диффузии ионов CN^- и кислорода из объема раствора к поверхности золотин. Образующиеся при растворении золота продукты реакции диффундируют в объем раствора.

Таким образом, процесс растворения золота в цианистом растворе можно представить в виде 4-х элементарных стадий:

1. Абсорбция - растворение кислорода в цианистом растворе;
2. Перенос цианид-ионов и молекул кислорода из объема раствора к поверхности золотин;
3. Химическая реакция на поверхности частиц золота;
4. Перенос ионов - растворимых продуктов реакции с поверхности металла в объем раствора.

Каждая из этих стадий характеризуется своей собственной скоростью; любая из них в общем случае может оказаться самой медленной, которая и будет определять общую скорость всего процесса в целом. Рассмотрим подробно, что происходит на каждой стадии растворения золота.

Первая стадия состоит в поглощении раствором молекул газообразного кислорода. Растворение кислорода происходит в тонкой приграничной пленке жидкости, непосредственно соприкасающейся с газом, и скорость его растворения тем больше, чем меньше “время жизни” этой пленки и чем больше ее поверхность. Здесь речь идет о пленке, которая образуется при возникновении воздушных пузырьков. Поэтому для ускорения процесса абсорбции кислорода необходимо увеличение поверхности соприкосновения газа с жидкостью и непрерывное приведение в контакт с воздухом все новых слоев раствора. На практике для этого применяют специальные аэрирующие устройства, интенсивно насыщающие раствор кислородом. Растворение кислорода в растворе в этом случае протекает достаточно быстро и обычно не лимитирует скорость всего процесса растворения золота.

Вторая стадия - перенос реагентов к поверхности золотин - происходит вследствие конвективной диффузии, скорость которой зависит от величины поверхности раздела фаз, разницы концентраций в прилегающем слое и в объеме раствора, а также от коэффициента диффузии реагирующих веществ.

Скорость протекания **третьей стадии** - химической реакции - зависит от величины поверхности, на которой совершается реакция, и концентрации реагентов в слое жидкости, непосредственно прилегающем к поверхности твердого тела.

Четвертая стадия - перенос продуктов реакции с поверхности твердого тела в объем раствора - также носит диффузионный характер и подчиняется тем же закономерностям диффузии ионов и молекул в растворе.

Многочисленные исследования, проведенные по цианированию золотосодержащих руд, анализ работы действующих ЗИФ показывают, что в реальных условиях процесс растворения благородных металлов в большинстве случаев носит диффузионный характер. При высоких концентрациях цианида в растворе, когда скорость диффузии ионов CN^- относительно велика, самой медленной стадией растворения золота является диффузия молекул растворенного кислорода в зоне реакции. При низких концентрациях ионов CN^- диффузия их протекает со скоростью меньшей, чем диффузия молекул растворенного кислорода, и скорость процесса цианирования в этом случае ограничивается скоростью подвода этих ионов к поверхности частиц золота.

В связи с этим, все факторы, ускоряющие диффузию, следует рассматривать, как возможные пути интенсификации процесса цианирования. Несомненно, что с увеличением скорости перемешивания скорость диффузии возрастает. Поэтому, используя интенсивное перемешивание цианистой пульпы, можно достичь значительного ускорения растворения золота независимо от того, лимитируется процесс диффузией цианид-ионов или диффузией молекул растворенного кислорода. Этот важный вывод широко используют в практике цианистого выщелачивания золотосодержащих руд, применяя различные аппараты с высокой интенсивностью перемешивания пульпы.