

УДК 622.234.42

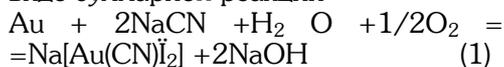
Ю.И. Рубцов**О РОЛИ ИОНОВ ВОДОРОДА В РЕАКЦИИ
ЦИАНИРОВАНИЯ ЗОЛОТА**

Проведена термодинамическая оценка реакций золота с цианидом натрия и циановодородной кислоты и предсказана возможность выщелачивания золота в отсутствии кислорода. Проведенные лабораторные исследования подтвердили вероятность цианирования золота в атмосфере аргона. Данная реакция заметно протекает с дисперсным золотом в нейтральной или слабокислой среде. Данные могут представлять интерес в случае подземного выщелачивания золота.

Ключевые слова: цианирование золота, циановодород, рудный материал.

Семинар № 26

Механизм реакции цианирования золота сложный и является недостаточно выясненным. Дискуссии по этому поводу имели место неоднократно. Эльснер первым установил, что растворение золота в цианистом растворе протекает с участием кислорода. Дженин в 1888 и 1892 г представлял реакцию золота с цианидом с выделением газообразного водорода, а роль кислорода как окислителя им отрицалась. Маклорен и Кристи экспериментально доказали точку зрения Эльснера, причем реакция протекает с выделением гидроксид-иона. Бодлендер в 1896 представлял процесс растворения в две стадии с образованием в качестве промежуточного продукта перекиси водорода. В настоящее время, согласно классическим представлениям, процесс цианирования золота описывается в виде суммарной реакции



И.Н. Плаксиным и сотрудниками установлено, что растворение в цианистых растворах золота, серебра и сплавов на их основе относится к таким закономерностям, в которых скорость диффузии и скорость химиче-

ской реакции восстановления кислорода соизмеримы [1]. Это позволило предположить, что на скорость растворения золота влияет не только скорость диффузии кислорода, но также состав растворяющегося металла и состав раствора... Это положение соотечественниками, как правило, воспринимается лишь в его первой части. Так, согласно [2] при орошении поверхности рудного штабеля выщелачивающим цианидным раствором из воздуха извлекается достаточное количество кислорода, так что он обычно не лимитирует реакцию. Никакой дальнейшей обработки растворов с целью увеличения концентрации в нем кислорода не требуется. Но в работе [3] показано, что за счет увеличения концентрации кислорода в цианидных растворах до максимально возможной при атмосферном давлении (38-39 мг/л) возможно достигнуть увеличения скорости кучного выщелачивания золота из окисленных кварцитовых руд в 4 раза и более. На практике известны также случаи выщелачивания золота из рудного штабеля, когда кислород в продукционном растворе практически отсутствовал. Золото выщелачивалось из руды и в слабокислых растворах,

Таблица 1, а

Влияние извести на скорость растворения золота и серебра при обработке сплавов этих металлов

№ опыта	Количество введенной извести, %	Количество извести в растворе после опыта, %	Количество (мг/см ²) растворившегося золота
1	нет	-	1,228
2	0,05	0,03	0,9150
3	0,10	0,067	0,8357
4	0,20	0,075	0,8462
5	0,30	0,1381	0,2771

Таблица 1, б

Влияние едкого натра на скорость растворения золота и серебра из сплавов этих металлов при движении

№ опыта	Количество NaOH, введенного в раствор, %	Концентрация NaOH в растворе после опыта, %	Количество (мг/см ²) растворившегося золота
1	Нет	-	7,63
2	0,0735	0,0503	7,10
3	0,1509	0,1199	3,47
4	0,2517	0,2039	3,69

где цианид присутствовал преимущественно в форме циановодорода. Таким образом, роль ионов водорода или pH среды на скорость растворения золота изучена недостаточно полно. В своих работах И.Н. Плаксин избегал связывать интенсивность цианидного выщелачивания золота с величиной pH раствора. Тем самым как бы изначально отвергалась роль ионов водорода в этом процессе. С другой стороны, достаточно много уделялось внимания влиянию щелочности в растворе, которая связывалась с количеством введенной извести или цианида натрия (табл. 1, а и 1, б) [1].

Известно также, что в области $pH = 11-13$ скорость растворения золота снижается прямо пропорционально величине pH , сделан вывод о негативном влиянии увеличения щелочности на скорость растворения золота. Так, при кучном выщелачивании золота оптимальной щелочностью считается цианидный раствор с величиной $pH=10,5$.

Однако, более полное представление о механизме цианидного выщелачивания золота возможно получить

анализируя роль как щелочности, так и концентрации ионов водорода в растворе. Но при таком подходе необходимо смириться с фактом участия ионов водорода в механизме цианидного выщелачивания золота. Если кинетику процесса цианирования золота определять по реакции (1) с учетом диффузии кислорода к поверхности золота, остается непонятным влияние pH раствора в широком интервале на степень выщелачивания золота. Наряду с механизмом цианирования по Дженину интересными представляются оценки и других механизмов цианирования золота, в том числе, с участием иона водорода. В данной работе сделана попытка объяснить различия в скорости растворения золота путем учета роли иона водорода.

Данные о влиянии pH среды на степень выщелачивания золота в литературе скудны. Известно, что в водных растворах цианид-ион гидролизует с получением молекулярной циановодородной кислоты. Вычислены соотношения HCN и CN^- в водном растворе при разных величинах pH (рис. 1) [2].

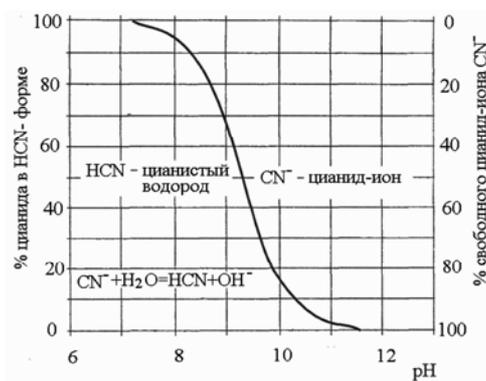


Рис. 1. Влияние pH на соотношение HCN и CN⁻ в растворе

Степень гидролиза определяется величиной pH раствора. При pH = 9,36 концентрации цианид-иона и циановодородной кислоты равны. При всех значениях pH < 9,36 циановодород является основным соединением в системе. Следовательно, на концентрацию цианид-ионов в растворе влияют одновременно несколько физико-химических факторов: степень гидролиза натрия, степень диссоциации циановодородной кислоты ($\alpha_{\text{HCN}} = 5.0 \cdot 10^{-10}$ [4]) и pH раствора. Поскольку перечисленные параметры связаны с концентрацией ионов водорода в

цианидном растворе, то нельзя отрицать их участие в механизме цианирования золота.

Целью данной работы являлось обоснование прямого участия ионов водорода в процессе цианидного выщелачивания золота. Экспериментальным исследованиям предшествовал термодинамический анализ реакций цианирования золота. Исходные данные по $\Delta G_{297^\circ\text{K}}$ (табл.2) для расчета $\Delta G_{297^\circ\text{K,реакц}}$ в реакциях цианирования золота взяты из [4]. Результаты расчета приведены в табл. 3.

Из приведенных данных $\Delta G_{297^\circ\text{K,реакц}}$ для реакций цианирования золота представляется возможным сформулировать несколько гипотез:

- в недиссоциированном виде в водном растворе циановодородная кислота неактивна как в отсутствии кислорода, так и в его присутствии (реакции 1 и 1'), так как величина $\Delta G_{297^\circ\text{K,реакц}}$ положительна и принимает значения, соответственно 520,65 и 402,03 кДж/моль;
- присутствие цианид-ионов в растворе резко снижает величину $\Delta G_{297^\circ\text{K,реакц}}$ реакции цианирования золота без участия кислорода с 520,65 до 6,07 кДж/моль (реакции 1 и 2), а в случае участия кислорода с

Таблица 2
Исходные справочные данные по $\Delta G_{297^\circ\text{K}}$.

Вещество	HCN	CN ⁻	Au(CN) ₂	H ₂ O	OH ⁻
$\Delta G_{297^\circ\text{K}}$, кДж/моль	-125,6	171,6	269,45	-237,24	-157,42

Таблица 3
Данные $\Delta G_{297^\circ\text{K,реакц}}$ для реакций цианирования золота в растворе, в том числе с участием циановодородной кислоты и иона водорода

№ п/п	Реакции цианирования золота	$\Delta G_{297^\circ\text{K,реакц}}$, кДж/моль
1	$\text{Au} + 2\text{HCN} = \text{H}[\text{Au}(\text{CN})_2] + 0,5\text{H}_2$	520,65
2	$\text{Au} + 2\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} = [\text{Au}(\text{CN})_2]^- + \text{OH}^- + 0,5\text{H}_2$	6,07
3	$\text{Au} + 2\text{CN}^- + 2\text{H}^+ = [\text{Au}(\text{CN})_2]^- + \text{H}_2$	-73,75
1'	$\text{Au} + 2\text{HCN} + 1/4\text{O}_2 = \text{H}[\text{Au}(\text{CN})_2] + 1/2\text{H}_2\text{O}$	402,03
2'	$\text{Au} + 2\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 = [\text{Au}(\text{CN})_2]^- + 2\text{OH}^-$	-151,35
3'	$\text{Au} + 2\text{CN}^- + 2\text{H}^+ + 1/2\text{O}_2 = [\text{Au}(\text{CN})_2]^- + \text{H}_2\text{O}$	-310,99

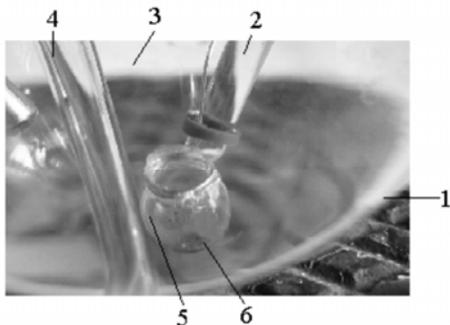


Рис. 2. Элементы экспериментальной установки для выщелачивания золота: 1 – колба с раствором цианида натрия или циановодородной кислоты, 2 – штабик для подвески шарообразного мини-реактора, 3 – раствор, 4 – трубка для продувки раствора аргоном, 5 – шарообразный мини-реактор, 6 – навеска золота

402,03 до -151,35 кДж/моль реакция 1' и 2'), причем реакция 2' реализуется в соответствии с положениями Маклорена, Кристи, Эльснера, Бодлендера, Плаксина;

– ионы водорода существенно иницируют реакцию цианирования золота в растворе: становится вероятным выщелачивание золота в отсутствие кислорода (реакция 1', $\Delta G_{297^\circ \text{K, реакт}} = -73,75$ кДж/моль), а в присутствии кислорода становится более вероятным процесс цианирования золота с выделением воды, а не иона гидроксида (реакция 3', $\Delta G_{297^\circ \text{K, реакт}} = -310,99$ кДж/моль).

Увеличение скорости растворения золота при снижении щелочности раствора (или при увеличении концентрации ионов водорода) можно видеть уже из данных табл. 1а и 1б. Увеличение концентрации ионов водорода приводит к переводу практически всего цианида натрия в форму циановодородной кислоты при $\text{pH} < 9$. При этом эффективная концентрация ионов CN^- определяется не расходом цианида натрия (C_0), взятого на вы-

щелачивание золота, а константой диссоциации циановодородной кислоты. Максимальная скорость растворения золота при известной начальной концентрации цианида натрия (C_0) в соответствии с реакцией 3' должна определяться условиями диффузии ионов CN^- , H^+ и растворенного кислорода. В связи с тем, что реальная доступная поверхность золота в руде и действующие концентрации H^+ и O_2 весьма малы, то и процесс цианидного выщелачивания золота из руд, осложненный внутридиффузионным торможением и другими вторичными явлениями, не протекает до конца и может длиться несколько месяцев.

Данные термодинамических расчетов нуждались в экспериментальной проверке при значениях $\text{pH} < 9,36$, когда циановодород является основным соединением в системе, в случае отсутствия или присутствия растворенного кислорода и ионов водорода. В связи с этим проведены опыты на лабораторной установке, основную часть которой составляли 3-х голая колба на 200 мл с шарообразным мини-реактором $d = 8$ мм (рис. 2).

В качестве исходных форм золота использовали – золотую пластинку поверхностью 100 мм^2 , тонкую стружку золота с размерами частиц золота $< 0,1$ мм, золото нанесенное на графитизированный ватин в виде пленки с толщиной порядка $0,001$ мм и менее. Исследования по выщелачиванию золота проводили в дистиллированной воде. С целью удаления растворенного кислорода воду в колбе перед исследованиями доводили до кипения, охлаждали и подвергали продувке аргоном с содержанием кислорода 10^{-3} мг/м³. Продолжительность продувки составляла не менее 15 мин при расходе аргона 3-5 л/мин.

Таблица 4

Влияние pH раствора на цианирование золота в среде аргона

№ п/п	C_{NaCN} в растворе, г/л	Введено HCN в раствор, мл	Введено H_2SO_4 в растворе, г/л	t , сут-ки	pH	Вес исходной навески с золотом, мг	Вес навески после опыта, мг	Примечание
1	1	-	-	3	11	553,8	553,8	Пластика, $S=1\text{см}^2$, $t=26^\circ\text{C}$, аргон.
2	1	-	-	3	11	11	11	Золото в форме ватина, $t=25^\circ\text{C}$, аргон.
3	1	-	-	3	11	7	7	Золото в форме стружки, размер частиц $<0,02$ мм, $t=24^\circ\text{C}$, аргон.
4	1	-	2	3	6	10,4	6,5	Золото в форме ватина, $t=22^\circ\text{C}$, аргон.
5	-	2	-	3	7	10,2	8,1	Золото в форме стружки, C_{Au} (через 3 суток) = 9,87 мг/л, $t=17^\circ\text{C}$, аргон.
6	-	2	-	4	7	9,1	5,3	Золото в форме ватина, $t=17^\circ\text{C}$, $t=17^\circ\text{C}$, аргон.
7	-	2	-	3	7	10,2	9,5	Золото в форме ватина, $t=17^\circ\text{C}$, воздух.

Во время внесения реагента в раствор (синильной кислоты или кристаллического цианида натрия) колбу интенсивно продували аргоном. Аргон покидал колбу через гидрозатвор. После внесения реагента в колбу продувку аргоном прекращали, гидрозатвор отключали с помощью стеклянного крана. Раствор ежедневно продували аргоном 2-3 раза в течение 5 мин с расходом порядка 5 л/час с целью обновления газовой фазы над раствором и удаления следов кислорода. Для повышения точности весового анализа золото в исследованиях помещали в шарообразный мини-реактор для снижения механических потерь частиц золота. Мини-реактор с золотом в процессе исследований извлекали из колбы, продуваемой аргоном, сушили и взвешивали. Результаты опытов приведены в табл.4.

В результате исследований был подтвержден факт того, что компактное золото, а также золото в форме тонкой стружки или ватина не раство-

ряется в обескислороженном цианидном растворе (опыты 1-3).

В опыте 4 показано, что ведение в обескислороженный раствор цианида натрия небольшого количества серной кислоты вызвало изменение pH среды с 11 до 6. Степень растворения золота в форме ватина в слабокислом цианидном растворе максимальна. Факт растворения золотого ватина представлен на рис.3. Вероятно, что повышение концентрации H^+ с $\text{CN}^- = 10^{-11}$ до 10^{-6} моль/л привело к растворению золота в форме ватина в соответствии с реакцией 3 (табл.3).

В опытах 5-7 исследовалась возможность растворения золота с участием синильной кислоты, которая в значительном количестве может образовываться в результате гидролиза цианида натрия при значениях $\text{pH} < 9$.

Экспериментально установлено, что доля золота, растворяющегося в обескислороженном растворе циановодородной кислоты при $\text{pH}=7$ в растворе существенна (опыты 5 и 6).

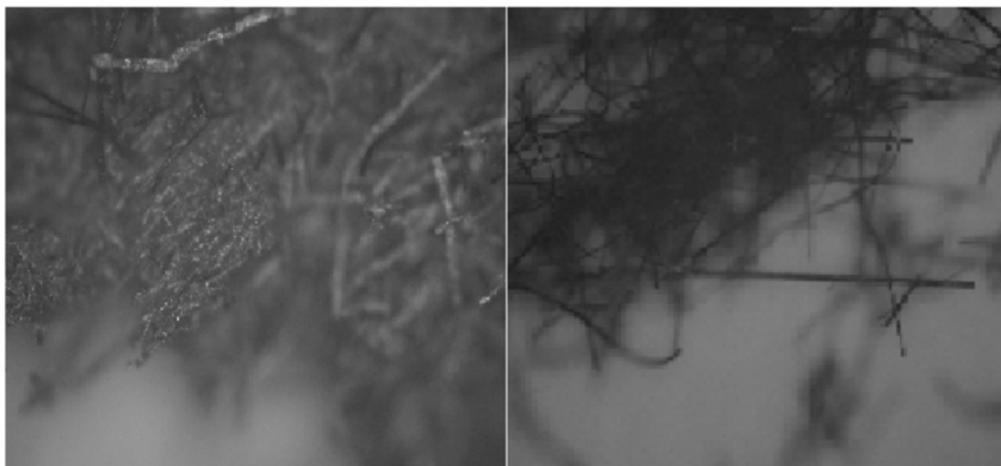


Рис. 3. Золото в форме ватина до реакции с цианидом в подкисленном обескислороженном растворе (а) и графитизированный ватин после растворения золота с его поверхности б

Снижение количества выщелоченного золота в опыте 7 связываем с уменьшением концентрации циановодородной кислоты в связи с ее летучестью.

Учитывая большее отрицательное значение величины $\Delta G_{297}^{\circ} K_{реакц}$ реакции цианирования золота с участием ионов водорода в накислороженном растворе по сравнению с реакцией цианирования золота в накислороженном растворе без участия ионов водорода, а также данные экспериментальных исследований автор полагает, что выщелачивание золота в цианидных растворах протекает с участием иона водорода. Замедление или прекращение растворения золота с увеличением рН раствора возможно объяснить резким снижением концентрации ионов водорода, участвующих в процессе.

Выводы

Качественный термодинамический анализ реакций цианирования позволил выявить вероятность цианирования золота без участия кислорода в случае, когда кроме цианид-иона в

реакцию также вступает ион водорода.

Роль иона водорода при цианировании золота заметна при $pH \leq 9$, когда в результате гидролиза цианид в растворе существует преимущественно в форме циановодородной кислоты. В случае участия в реакции цианирования золота одновременно цианид-ионов, ионов водорода и кислорода процесс реализуется с максимальной вероятностью. Максимальная скорость растворения золота в соответствии с константой диссоциации синильной кислоты должна протекать при значениях $pH \sim 6$ и концентрации растворенного кислорода 38-40 мг/л при нормальном давлении при условии недопущения потерь циановодорода за счет его высокой летучести.

Экспериментально доказана возможность растворения золота в нейтральных и слабокислых цианидных растворах с участием ионов водорода и без участия кислорода.

В практическом плане использование реакций цианирования золота

при pH~8-6 предполагает реализацию подземного выщелачивания золота в глубоководных пластах с использованием более широкого диапазона pH~10,5- 6. Накислообразование растворов приводит к более эффективному их использованию, поскольку в этом случае реализуется энергетически более выгодный механизм циани-

рования золота с участием ионов водорода.

Предложенный выше механизм цианидного выщелачивания золота с участием ионов водорода не исключают ранее предложенные механизмы, связанные с участием кислорода, пероксидов, но дополняет их при pH растворов ≤ 9 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Плаксин И.Н. Избранные труды. Гидрометаллургия. М. Наука. 1972– 279 с.
2. Овсячук В.А., Резник Ю.Н., Мязин В.П. Геотехнологические методы добычи и переработки урановых и золотосодержащих руд. Учебное пособие. Чита. ЧитГУ. 2005. – 316 с.
3. Рубцов Ю.И., Резник Ю.Н. Основное уравнение кинетики скоростного кучного выщелачивания золота из окисленных кварцитовых руд// Горный информационно аналитический бюллетень. Т5. –М. 2007. – С. 153-156.
4. Ахметов Н.С., Азизова М.К., Бадьгина Л.И. Лабораторные и семинарские занятия по неорганической химии. Учебное пособие для вузов. М. Высшая школа. 1988. – 304 с.
5. Арнс В.Ж. Физико-химическая геотехнология. М. МГУ – 2001. – 656 с.
6. Долгих П.Ф., Остроумова И.Д., Бубнов В.К., Катков Ю.А., Тыныбеков М.И. Математическое моделирование процесса выщелачивания полезных компонентов из кускового рудного материала. Комплексное использование минерального сырья, 1981, № 5. С 36-38. **ГИАБ**

Коротко об авторе

Рубцов Ю.И. – доцент, – ЧитГУ, vjkjn@list.ru



ДИССЕРТАЦИИ

ТЕКУЩАЯ ИНФОРМАЦИЯ О ЗАЩИТАХ ДИССЕРТАЦИЙ ПО ГОРНОМУ ДЕЛУ И СМЕЖНЫМ ВОПРОСАМ

Автор	Название работы	Специальность	Ученая степень
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГОРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ			
ИСМАИЛОВ Тахир Турсунович	Обоснование и разработка технологии взрывных работ, обеспечивающей устойчивость горных выработок при комбинированной отработке рудных месторождений	25.00.20	д.т.н.