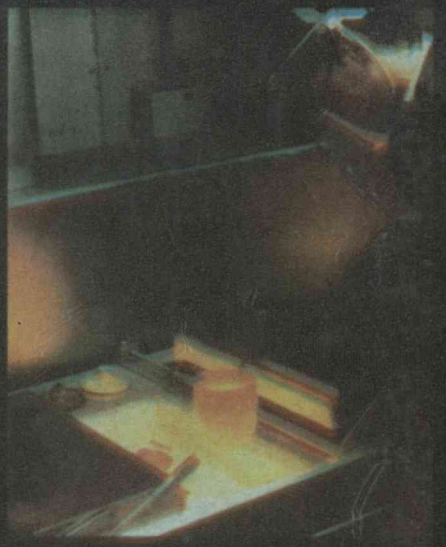
Б.А.Степанов

ИННОВАЦИИ В СОРБЦИОННОМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ ЗОЛОТА В ПУЛЬПЕ

Пособие для магистрантов специальности металлургии золота



Ташкент
Издательство "Фан"
Академии наук Республики Узбекистан
2007 г.

Б.А. СТЕПАНОВ

ИННОВАЦИИ В СОРБЦИОННОМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ ЗОЛОТА В ПУЛЬПЕ

Пособие для магистрантов специальности металлургии золота

Ташкент
Издательство «Фан»
Академии наук Республики Узбекистан
2007 г.

Монография "Инновации в сорбционном выщелачивании золота в пульпе" посвящена совершенствованию современного извлечения золота в пульпе, источникам потерь смолы в сорбционном извлечении золота из пульпы (в щепе, песках отсадки и илах), способам их устранения: флотации смолы в щепе и песках, отсадке после отделения магнитной фракции и обогащению полученной смолы по форме в микропаннере с флотацией примазок.

Для магистрантов, специализирующихся по металлургии золота перед направлением на предприятия, а также инженерно-техническим работникам золотоизвлекательных фабрик.

Ответственный редактор:
доктор технических наук А.А. Юсупходжаев

Рецензенты:
доктор технических наук С.Т. Закиров
доктор химических наук О.Ф. Ходжаев

ISBN 978-9943-09-466-6
© Издательство «Фан» АН РУз, 2007 г.

ВВЕДЕНИЕ

В XXI инновационном веке совершенству техники предшествует разработка алгоритма компьютерного программирования объекта, в нашем случае сорбционного выщелачивания [1]. Сорбционное выщелачивание остается определяющим переделом на золотоизвлекательных фабриках (ЗИФ) [2]. Алгоритмом программирования сорбционного выщелачивания золота является количественная технологическая схема передела [3, 4].

Количественная схема сорбционного выщелачивания представляет последовательную схему операций извлечения смолы (операции - функции содержания смолы в продуктах и её выход)[3].

Основные черты инновационной количественной схемы сорбционного выщелачивания золота:

- обоснование слабого места в действующей технологии;
- минимальные финансовые затраты (времени, кадров, лабораторных площадей, оборудования и реагентов);
- соответствие уровня профессиональной подготовки руководителя и исполнителей исследования.

На действующих ЗИФ часто недостает опытных данных для технологических расчетов; дороговизна и длительность определения параметров (полупромышленные испытания). На опытной фабрике Узбекистана[1] в Ингичках [5] полупромышленные исследования сорбционной техники проведены на руде, без щепы в жидкой пульпе (ж:т=3:1).Механические потери смолы явно занижены (10г/т руды), низкая производительность установки (250кг/24ч).

Экспериментально установлено, что сорбция золота

---

[1] Книга написана на примере металлургии золота Узбекистана, вырвавшейся по технологии извлечения и новизне оборудования вперед среди стран СНГ.

несет высокие механические потери смолы: кроме механических потерь в щепе смола теряется в песках и илах, содержавшихся в нагруженной смоле в виде примазок [2]. Природа примазок и потери смолы в песках и илах неизвестны. По нашему мнению, примазки образуются по причине образования при цианировании ферроцианидов железа (II). При цианировании железо в виде скрапа в шаровых мельницах превращается в простой цианид $Fe(CN)_2$, в ферроцианид, растворимый в цианиде $Fe(CN)_6^{4-}$ [6]. Ферроцианиды железа, серебра, меди и других тяжелых цветных металлов трудно растворимы [7].

Золото не образует ферроцианидов из-за бо́льшего сродства к электрону, чем у железа (II) в железосинеродистой кислоте [7]. Анионы $Fe(CN)_6^{4-}$ сорбируются на положительно заряженной поверхности гранул смолы [8]. Смола АМ-2Б применятся на золотоизвлекательных фабриках России и стран СНГ. При сорбции часть ферроцианидов возвращается в смывах при водной отмывке смолы в процесс вместе с промводами, часть ферроцианидов вырастает в нейтральные кубические гранецентрированные кристаллы. Хемосорбируемые остатки ферроцианидов на поверхности смолы растворяются в крепких растворах цианида (десорбируются) при концентрации цианида 4-5%.

При этом снимается не более 80 % меди и 50 % железа за 30-36 часов (образование кристаллов ферроцианидов на 1 объем смолы в 5 объемах элюата). Попутно вымывается до 40-50 % серебра и даже до 15 % золота (мезга - измельченная древесина пропитывается цианидом).

Смола в щепе флотируется [8], в песках - флотируется после предварительного отделения железного скрапа (магнитная сепарация). В нагруженной смоле флотируется примазка (илы) в виде ферроцианидов серебра и цветных металлов.

В хвостах пески отделяются от смолы на концентрационных столах (обогащение по форме сферической смолы).

Магнитная фракция обогащена золотом после сернокислотного выщелачивания железа. Раствор железного купороса направляется на обезвреживание отвальных хвостов. Избыток железного купороса направляется на кристаллизацию. Кек цианируется.

Книга написана в качестве учебного пособия для студентов магистратуры, специализирующихся по металлургии благородных металлов. Для начала подготовки специалистов по золоту. Защищены две магистерские диссертации по проблемам обогащения щепы [9] и песков отсадки [10]. На очереди диссертационная работа, посвященная вопросам обогащения примазок (илов), кандидатская диссертация по теме "Поведение смолы в ферроцианидных растворах при сорбции, совершенствование десорбции золота" [11], получен патент по флотации щепы [12] и положительное решение патентной палаты по другой заявке, написан и издан ряд учебных пособий и рукописей [1-3], [13-15] и опубликованы 22 статьи.

Автор выражает благодарность старшему преподавателю кафедры «Металлургия» ТашГТУ С.Р.Худоярову и магистранту Сайназарову А.М. за оформление книги.

1. ДРАГОЦЕННЫЕ МЕТАЛЛЫ В ЮВЕЛИРНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ [16]

Золото. За всю историю человечества (цивилизации) на начало 2002 г. добыто 145200 т. золота. Ежегодный прирост добычи золота составляет около 2 %. Примерно две трети добытого золота приходится на последние 50 лет. В 1950 г. этот объем составлял только 63500 т[17].

Добытое золото стало неожиданно закупаться населением Земли в виде ювелирных украшений. На ювелирные изделия переплавлено 73400 т. (82 %) золота. В 2001 г. на ювелирные изделия израсходовано 30000 т. золота, в то время как горные предприятия добыли только 2600 т. в металле. Спрос на золото превышает его добычу. Максимум разницы приходится на 1989 г. [18]: 870 т. С ростом спроса на золото его цена сразу упала на 60 долларов США за унцию (31,0 г.) на лондонском рынке в 2002 г.

Интересно, что основными потребителями продукции ювелирной промышленности являются развивающиеся страны, например, Индия - 650 т. В общем, в развивающихся странах приобретено 2100 т. ювелирных изделий, в развитых странах - только 900т.

Спрос на ювелирные изделия стал превышать его добычу - растёт жизненный уровень людей. Цены на золото на мировом рынке стали расти с 425 до 700 долларов США в наши дни. Разница в спросе на драгоценные металлы покрывается:

- вторичным металлом (скрап), в рекордном 1998 году добыто 2100 т. вторичного золота;
- сдачей ювелирных изделий на переплавку, в том же году граждане Южной Кореи сдали 250 т.;
- продажей золота центральными банками (банки владеют 30 000 т. золота), в 2001 год продано 5000 т. резерва, резервы центральных банков мира упали на 20 % по золоту.

Накопление золота у населения (***тезаврация***) и золотовалютные резервы золота - основные потребители металла. Золотовалютный резерв - способность страны оплачивать импорт и инвестиции (заем). Япония, например, не работая, может прожить, не занимая, 19 месяцев. Россия - только 12 (на 72,5 миллиардов долларов США). В 2005 г. золотовалютный резерв России возрос до 26 месяцев (158 миллиардов долларов США) [19].

Основная десятка стран-производителей золота приведена в табл. 1.

Таблица 1

Основные производители золота в 2002 году

Страна	Количество, т	Страна	Количество, т
ЮАР	395	Индонезия	158
США	299	Перу	157
Австралия	264	Канада	148
Китай	202	Узбекистан	87
Россия	171	Гана	70

На конец 2000 г. объем мировых запасов золота составлял порядка 97,5 тыс. т., в том числе в рудных месторождениях (эндогенного и экзогенного типа) 78,1 тыс. т. (80,1%), в россыпных месторождениях 3,7 тыс.т. (3,8%), в месторождениях 1,5 тыс. т. (1,5%) и месторождениях комплексных руд 14,2 тыс. т (14,6%)[20].

Количество золота в рудах и россыпях в последней четверти XX века по данным золотодобывающих компаний в 1880 году составило:
1200 – 1100 т. (89,5 %) и 160 т. (12,7 %); в 1990г 1744-1559 т. (89,4 %) и 185 т. (10,6 %); 2000г 2573-2339 т. (90,9 %) и 234 т. (9,1 %) соответственно. Мировое производство золота при достигнутых запасах в последнем десятилетии,

без учета получения золота из комплексных руд, просуществует не менее 35 – 40 лет.

Запасы золота в недрах менее обогащены, чем в перерабатываемых рудах. Однако современные эффективные технологии и техника (сорбционное выщелачивание, автоклавное вскрытие и тиомочевинное выщелачивание, биометаллургия) [21] - экономичны при содержании золота в руде >0,6%.

Серебро. За последние 10 лет возросла добыча серебра до 18350 т. - на 20 % больше, из скрапа - 27380 т. (20 %). За последние 8 лет использование серебра в ювелирной промышленности повысилось на 32 %, что составляет 9000 т. при самой низкой цене 4,4 доллара США за унцию.

Серебро больше индустриальный, чем ювелирный металл. Фабрикоциозный спрос на серебро в 2001 г. составлял почти 27000 т. На ювелирное производство израсходована только 1/3 серебра вместе с домашней утварью (серебро - антибактериальный металл, серебряная вода). Основное производство серебра (табл. 2) сосредоточено в 4-х странах.

Таблица 2

Мировое производство серебра

Страна	Получено серебра, т	Добыто из скрапа, т	Использовано в ювелирном деле, т
Мексика	2820	60	400
Перу	2680	-	30
Австралия	1970	75	22
США	1635	2100	408

Основные производители серебряных ювелирных изделий:

-Индия: использовано 3200 т. серебра (получено

только 250 т.);

-Италия: использовано 1400-1700 т. (на ювелирные изделия затрачено только 100 т. серебра);

-Таиланд: получено 900-1000 т. серебра (на ювелирные изделия использовано еще меньше серебра - 10-15 т.).

В это время Европа, Америка и страны Среднего Востока снизили производство ювелирных изделий на 16,0 тонн серебра.

Платина и палладий. Продуценты: Россия и ЮАР. Россия получает 12 - 20 %, ЮАР - 75-80 % платины. Из ежегодной добычи платины расходуется 92 т., в том числе в России только 104 кг. В 2004 г. 60 % платины (156 т) ушло на ювелирные изделия. Наибольшее количество платины использовали в Японии. Ожидаемое производство платины 185 т. Цены на платину растут, как и на золото - выше 1000 долларов США за унцию.

Добыча палладия имеет обратную картину: Россия получает 80 %, остальное количество производится в ЮАР и других странах. В ювелирное производство поступает 4-5 т. палладия, в основном, в Японию.

2. ЗОЛОТО - ФЛАГМАН МЕТАЛЛУРГИИ УЗБЕКИСТАНА

По запасам золота Узбекистан занимает 4-е место в мире, по добыче - 9-е. На золото можно купить любой металл или машину.

Добыча золота в Узбекистане по годам приведена в табл. 3.

Таблица 3

Добыча золота в Узбекистане по годам

Год	Количество, т	Год	Количество, т
1996	78,5	1999	85,8
1997	81,7	2001	85,5
1998	80,4	2002	87,0

Постоянство золотодобычи в Узбекистане свидетельствует об обеспечении предприятий рудой и содержании в ней золота, а также масштабами его производства.

Добыча золота в Узбекистане, в основном, ведётся на индустриальном уровне, на крупнейшем месторождении кварцевых руд в Европейском континенте Мурунтау. Западный Узбекистан и его центральные кызылкумы оформились как крупнейшая золотоносная провинция в мире, где находится Навоийский горно-металлургический комбинат (НГМК), недавно справивший своё 40-летие [18-21].

Навоийский горно-металлургический комбинат имеет четыре крупных гидрометаллургических завода (ГМЗ): ГМЗ-1 в городе Навои, ГМЗ-2 – в Зарафшане и ГМЗ-3 - в городе Учкудук (три колодца) и золото-извлекательная установка (МЗИУ) в посёлке Марджанбулак Самаркандской области. До последнего времени в НГМК входило американо-узбекское совместное предприятие (АУСП) - установка кучного

выщелачивания, которая досрочно прекратила существование вследствие истощения запасов забалансовых руд. ГМЗ-3 и МЗИУ - филиалы. ГМЗ-2 перерабатывает нагруженную смолу с 5-% степенью засорения (щепа, илы) ГМЗ-1 и МЗИУ.

Насыщенная золотом смола поступает в специальных автомобилях - смоловозах, в которых возвращается после десорбции на соответствующие предприятия. АУСП имело дробильное отделение забалансовых руд и отвал кучного выщелачивания. Золото выщелачивалось обеззолоченными цианистыми растворами после десорбции смолы в ГМЗ-2, куда отправлялись золотосодержащие растворы после кучного выщелачивания.

МЗИУ создан на базе Марджанбулакской ЗИФ, переживающей сырьевой кризис. Вместо АУСП создано другое совместное золотоизвлекательное узбекско-английское предприятие "Аман-тау Голден Филдз", которое занимается разработкой золоторудных месторождений Даутызтау и Амантай-тау методом биологического окисления [16] (вместо автоклавного окисления сульфидов мышьяка) [21]. Сумма инвестиций достигает 160 млн. долларов США. Ожидаемая прибыль составляет около 960 млн. долларов США. Прибыль делится поровну.

Канадская компания "РЕК Интернейшанал" намерена использовать мобильные модульные микрофабрики в разработке малообъемных золоторудных месторождений в горах Нуратау.

Фирма "Ньюмонт Майнинг" возобновляет реализацию проекта Ангренской ЗИФ (существующий золотоизвлекательный завод, работавший по комбинированной схеме флотации золотонесущих сульфидов с цианированием хвостов флотации превращением во флотационную фабрику, концентраты которой направлялись на Алмалыкский горно-металлургический комбинат АГМК в качестве кварцевого

флюса), замороженной пока из-за падения цен на золото на мировом рынке.

На базе Зармитанского золотодобывающего рудника и месторождения Гумжумсай прорабатываются организационно-технические параметры проекта создания совместного предприятия "Зармитан Голд Компани" [21].

После золотоизвлекательного завода в Ангрене доживает свой век старый карликовый золотоизвлекательный завод в Чадаке, работающий по схеме простого цианирования.

К сожалению, кварцевые золотосодержащие руды в НГМК (месторождение Мурунтау) близки к истощению. Старый карьер углубляется до 1 километра, что продлит жизнь сорбционному выщелачиванию золота еще на 10-15 лет. Дальше в переработку пойдут золотосодержащие мышьяковые руды, запасы которых велики. Километровая добыча золотосодержащей руды еще не так страшна. В ЮАР глубина шахт достигла до 4-х километров. Спуск в шахту к богатой руде длится 1,5 часа. Температура рудной массы достигает 51 градуса, воздуха - 100 градусов.

По примеру Мурунтау, США стали добывать золото в карьере диаметром несколько километров. Такой же завод построен в Канаде. Годовая производительность приведенных золотосодержащих предприятий измеряется по руде миллионами, по золоту - десятками тонн в год.

Кроме углубления карьера, существующая технология добычи золота из кварцевых руд продлится инновационными разработками, описанными в книге. Повышение извлечения золота сокращает количество переработанной руды. Инновационные исследования ведутся комбинатом [21].

3. СОРБЦИОННОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ - ОПРЕДЕЛЯЮЩИЙ ПЕРЕДЕЛ СОВРЕМЕННОЙ МЕТАЛЛУРГИИ ЗОЛОТА

Сорбционное выщелачивание является определяющим переделом современного золотоизвлекательного завода (рис.1) [22].

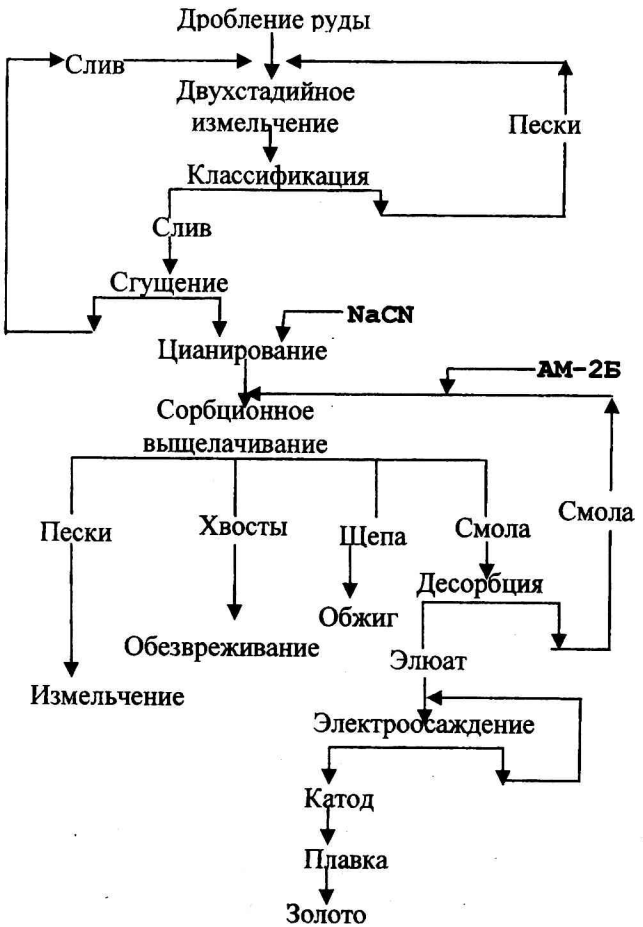


Рис.1. **Принципиальная схема современного завода**

В металлургии золота сорбционное выщелачивание вначале предусматривалось взамен несовершенной и дорогостоящей фильтрации золотосодержащих цианистых растворов [23]. Эффективность сорбции в цианистых растворах драгметаллов в виде анионитов из чистых растворов была несомненной [2], но оказалась дороже сорбции золота в пульпе. Доизвлечение золота в процессе сорбции сделало сорбционное извлечение золота более выгодным.

Сорбция золота анионитами типа АМ-2Б [24], зерна которого имеют положительный заряд, ограничена крупностью последних. Смола мелких классов (-0,5мм), образующихся за счет механического истирания абразивных частиц, кварца и скрапа железными шарами в мельницах, теряются с хвостами (механические потери) вместе с адсорбируемым золотом.

Пески и скрап накапливаются в головных пачуках (рис.2), что также способствует истиранию смолы и резиновой крошки при диспергации сжатого воздуха в пачуке.

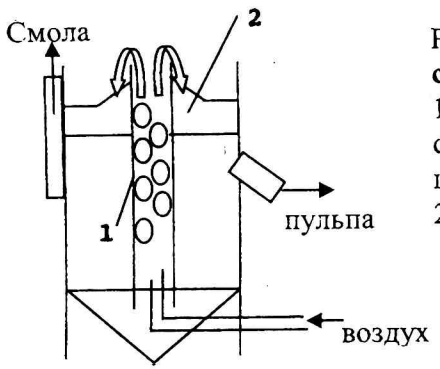


Рис.2. **Схема сорбционного пачука**: 1 - эрлифтная труба сорбционного циркулятора [25], 2 - дренажная сетка (-0,4 мм)

Сорбционному выщелачиванию (аппаратурному оформлению) золота способствовало сорбционное осаждение урана в близких месторождениях [26].

Особую неприятность при сорбции доставляет древесная мезга (остатки размельчённой древесины в

руде), в которой запутываются зёрна смолы рабочей крупности (1,2-0,5 мм).

Древесная щепа, резиновые крошки близки к смоле по физико-химическим свойствам. В первую очередь близки по плотности и гидрофобности. Плотность сухой смолы 0,42 г/см^3, набухшей смолы – 1,1 г/см^3. Гидрофильны только 10-15 % поверхности смолы.

Доводка нагруженной смолы производится на отдельном переделе узла выдачи смолы (УВС) (рис.3) и состоит из нескольких операций [14].

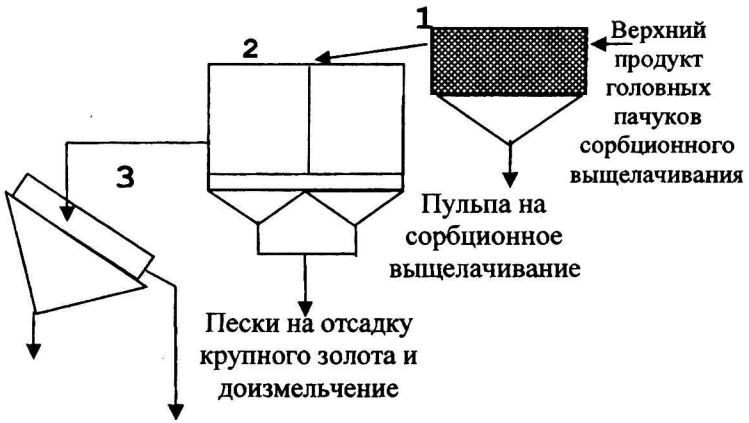


Рис. 3. Схема цепи аппаратов перечистки нагруженной смолы:
1 - барабанный грохот;
2 - двухкамерная отсадочная машина;
3 - самобаластный грохот

Для отделения остатков пульпы головных пачуков было достаточно барабанного грохота **1** (сетка - 0,4 мм), песков - двухкамерной отсадочной машины **2**, щепы - самобалластного грохота **3** при повышенном извлечении золота в начале освоения сорбционного выщелачивания.

Со временем механические потери смолы были снижены, например, на Марджабулакском заводе, с 0,065 кг/т руды до 0,031 кг/т.

Пульпа в пачуке перемешивается с помощью циркулятора 1. Эрлифтом смола поднимается ("флотируется") на сито -0,4 мм головного пачука, где разделяется на рабочую смолу класса +0,4 мм и её фрагменты (класс -0,4 мм). В каскаде пачуков потоки пульпы и смолы противоположны. Смола от хвостового пачука движется к головному, а пульпа - наоборот. Смола с головного пачука (насыщенная смола) с эрлифта поступает на барабанный грохот. Смола с головного пачука является продуктом каскада пачуков.

В готовый продукт пачуков вместе со смолой переходит частично древесная мезга, крупная пустая порода (пески), резиновая крошка и вновь образованный компонент - илы (примазка) [2], имеющие ферроцианидную природу [27]. Ферроцианиды серебра и цветных металлов имеют коллоидную форму. Поэтому ферроцианиды сорбируются на смоле и мелкой мезге.

Пачук сорбции – «родственник» пневматических флотомашин [28], особенно флотомашин при флотации углей [29]. В потоке аэросмеси поднимаются гидрофобные зерна смолы и волосики мелкой щепы, несущие ферроцианиды серебра и цветных металлов. В обогащении руд процесс выноса таких частиц носит название субмикрофлотации [8].

Пески в черновой нагруженной смоле обогащены золотосодержащим железным скрапом (3-5 г/т). Еще больше в щепе запутавшейся смолы (до 20 %). После отсадочного отделения смолы в смоле остается до 5% илов, с которыми при регенерации теряется до 50 % серебра и 15 % золота в операции цианистой обработки в незавершенном производстве [2].

Потери смолы в щепе можно предотвратить флотацией в пневматических флотомашинах или пачуках, цианированием оснащёнными пеносборниками при увеличении подачи сжатого воздуха, собирателя (моющие средства), вспенивателя (флотомасло Т-80), депрессора

шламов полиакриламида (ПАА) [11], [30].

Удаление илов на смоле ведётся также в пачуках при повышении давления сжатого воздуха для сдирки плёнки ферроцианидов серебра, меди, других цветных металлов при контакте зерен смолы друг с другом с последующим объединением пленочного покрытия в кубические частицы гранецентритного типа.

Ферроцианиды указанных металлов проще отделять от зёрен смолы после сушки флотоконцентрата микропаннерной обработкой (обогащение смолы по форме). Гранулы сухой смолы выкатываются из партии "смоляного" концентрата на наклонной поверхности вибрирующего концентрационного стола.

Среди металлургов по золоту господствует мнение, что потери смолы по статье "механические потери" приходятся на хвосты сорбционного выщелачивания и щепе, о чем свидетельствует тема нашей научно-исследовательской работы по гранту "Утилизация фрагментов (сечки) смолы и золота в хвостах сорбционного выщелачивания" [31].

При первом опробовании твердых хвостов, щепы и песков Марджанбулакского завода в хвостах смолы класса +0,4 мм не оказалось. Флотировались ворсинки мелкой щепы красно-коричневого цвета (ферроцианид меди имеет красно-коричневый цвет), а не фрагменты смолы, содержащие золото в количестве 0,7 г/кг, смолы класса - 0,5 мм.

Содержание смолы в песках на порядок ниже, чем в щепе. Расчетные потери смолы оказались выше механических потерь - 8,22%. В песках теряется 5,53%, в щепе - 4,52%, в илах - 5,0%. Таким образом, суммарные потери смолы оказались равными 17,26%.

Все потери смолы, таким образом, нужно делить на внешние (хвосты и щепа) и внутренние (пески и примазки). Смола в песках после магнитной сепарации и смола в примазках разрушаются при измельчении, так

сказать, скрытно. Золото при этом не теряется. Народного контроля нет. Скрытые потери смолы компенсируются вовлечением в переработку бедных руд (2 г/т), ростом цен на его, так как многие скупают золото в виде слитков.

Очевидна необходимость совершенствования сорбционного выщелачивания силами подготовленных молодых специалистов.

4. ПОТЕРИ СМОЛЫ В СУЩЕСТВУЮЩЕЙ СХЕМЕ

Стандартная схема сорбционного выщелачивания

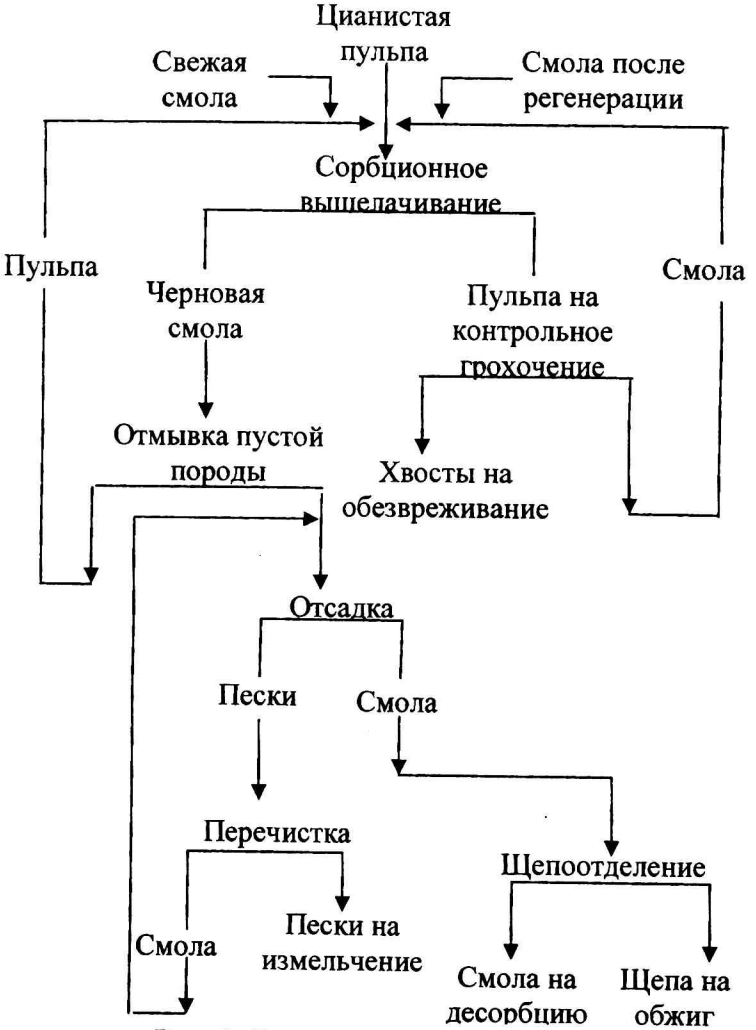


Рис. 4. **Схема сорбции цианистого комплекса золота**

золота приведена на рис.4 [3-4]:

Расчёт количественной схемы сорбционного выщелачивания выведем для опытного завода производительностью 600 т. руды в сутки с содержанием 2 г/т золота. Необходимое количество смолы определяется по балансовой формуле:

$$q = Vn\ (Co - Cn)/(a_n - a_o)\ кг/ч \quad (3)$$

Часовой объём пульпы Vn руды за вычетом 3 т отсадочного концентрата крупного золота

$$Vn = 597\ (1/2{,}8 + 1{,}25) = 959\ м^3/\ 24\ ч.,$$

где 2,8 - плотность руды, т/м;

1,25 - отношение ж:т сгущенной пульпы.

При продолжительности сорбционного выщелачивания 6 часов производится 4 цикла сорбции в сутки. Объем пульпы за цикл Vn равен:

$$Vn = 959{,}5 : 4 = 239{,}9\ м^3/ч$$

$$Vn = 239{,}9 : 6 = 40\ м^3/ч$$

Количество золота в жидкой фазе цианистой пульпы при 20 % содержания в руде крупного золота. На цианирование поступает

$$2 \cdot 0{,}8 = 1{,}6\ г/т$$

или

$$1{,}6 \cdot 600 = 0{,}96\ кг/24ч.$$

При общем извлечении золота 92 % в раствор переходит

$$0{,}92 - 0{,}2 = 0{,}72\ \%$$

или

$$0{,}96 \cdot 0{,}72 = 0{,}6912\ кг/24\ ч$$

$$6912 : 959{,}46 = 0{,}72\ г/м^3$$

$$C_0 = 0{,}72\ г/м^3$$

Остаточное содержание золота в жидкой фазе Ск принимаем равным Ск = 0,05 г/м^3. Содержание золота в насыщенной смоле принимаем $a_к$ = 3,0 г/кг смолы, остаточное содержание золота в смоле после регенерации a_0 = 0,2 г/кг:

$$q = 40\ (0{,}72 - 0{,}5)/(3{,}0 - 0{,}2) = 9{,}57 \text{ кг/ч}$$

или

$$q = 9{,}57 \cdot 24 = 229{,}68 \text{ кг/34 ч}$$

Механические потери смолы в виде её фрагментов - (класс - 0,4 мм) составляют по опытным данным 0,0316 кг/т руды. В сутки в виде фрагментов теряется

$$0{,}0316 \cdot 597 = 18{,}86 \text{ кг}$$

или

$$18{,}87 : 229{,}68 \cdot 100 = 8{,}22\ \%$$

Потери компенсируются подачей свежей смолы. Подача отрегенированной смолы (после десорбции) составляет

$$229{,}68 - 18{,}87 = 210{,}81 \text{ кг}$$

Извлечение смолы из надрешётного продукта составляет

$$210{,}81 : 229{,}68 = 91{,}78\ \%$$

Количество смолы в надрешётном продукте

$$P_2 = 229{,}68 \cdot 0{,}9178 = 210{,}8 \text{ кг}$$

Для расчета скрытых потерь используем схему узла выдачи смолы УВС (рис.5) без оборотных продуктов: сколько смолы теряется в отвальных хвостах – столько подается свежей смолы к оборотной.

В схеме[2] 5 одна операция смешения (отмывка пульпы с поверхности частиц надрешётного продукта в барабанном грохоте), три операции разделения (получение товарной смолы, песков и щепы), шесть продуктов разделения. Сначала отделяются от смолы пески отсадкой, затем отделяется щепа на вибрационном грохоте. Расчет ведется по классической методике Разумова К.А., применяемой в обогащении руд [32]. Извлечения ε и содержания смолы β в продуктах разделения, расчитываются по двум показателям (С): смола и твердые частицы (щепа и пески):

[2] операции римскими цифрами, продукты - арабскими

$$N_n = C\ (n_p - a_p),\ (4)$$

где: N_n - число необходимых показателей для расчёта,

n_p - число продуктов операций разделения,

a_p - число операций разделения.

$$N_n = 2\ (6 - 3) = 6.$$

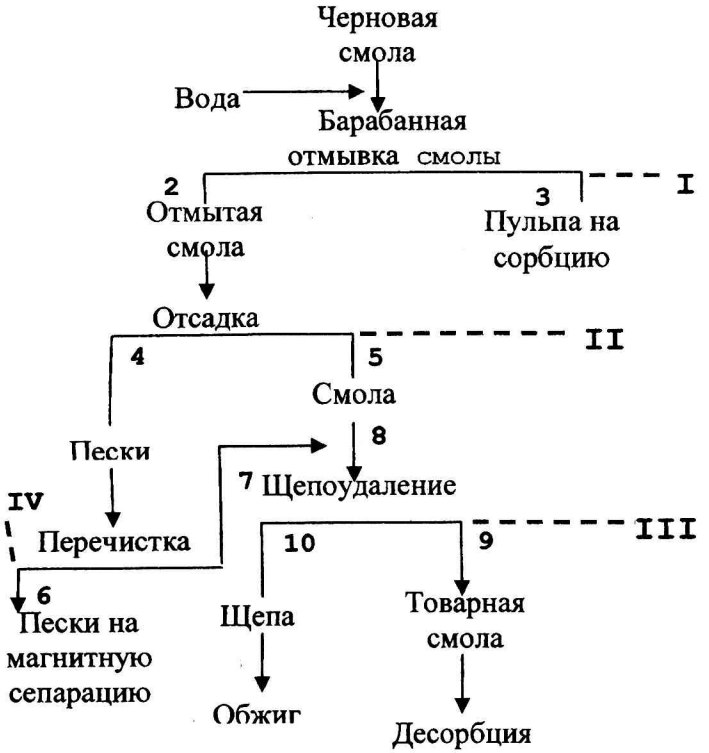


Рис.5. Схема узла выдачи нагруженной смолы

Из шести необходимых выбираем три показателя содержания смолы в продуктах операций разделения β_6, β_9, β_{10}, и три показателя извлечения смолы из продуктов операции ε_6, ε_9, ε_{10}. Один показатель известен ε_2.

Остальные показатели количественной схемы сорбционного выщелачивания вычисляются по заданным

показателям в табл. 4. Задания показателей расчета определятся технологическими режимами. В этой связи количественная схема, "набранная" на компьютере, становится алгоритмом компьютерного моделирования передела сорбционного выщелачивания.

Число необходимых показателей для расчета

$$Nn = N\varepsilon + N_\beta + N\gamma, \qquad (2)$$

где $N\varepsilon$ - число показателей извлечения,

N_β - число показателей содержания смолы,

$N\gamma$ - число показателей выхода продуктов операций.

В нашем случае

$$Nn = N\varepsilon + N_\beta + N\gamma = N\varepsilon + N_\beta,$$

так как $N\gamma = 0$, $Nn = 3 + 3 = 6$.

Таблица 4

Количественная схема узла выдачи смолы

№ операции	Наименование операции и продуктов	q_n, т/24ч	β_n	ε_n	Р, кг/24ч
1	2	3	4	5	6
I Отмывка смолы					
	Поступает:				
1	Надрешётный	597,23	15,3	100	210,8
	Итого	597,23	15,3	100	210,8
	Выходит:				
2	отмытая смола	1,38	15,3	100	210,8
3	Пульпа	595,85	-	-	-
	Итого	597,23	15,3	100	219,8
II Отсадка					
	Поступает:				
2	Отмытая смола	1,38	15,3	100	210,8
	Итого	1,38	15,3	100	210,8
	Выходит:				
1	Черновая смола	0,359	55,26	86,2	198,18
4	Пески	1,018	1,25	5,53	12,72
	Итого	1,385		91,78	210,8

1	2	3	4	5	6
III Щепоудаление					
	Поступает:				
5	Черновая смола	0,359	55,26	86,28	198,18
	итого	0,359	55,26	86,28	198,18
	Выходит:				
9	Товарная смола	0,2086	95,0	81,74	187,74
10	Щепа	0,15	0,95	4,54	10,18
	Итого	0,359		86,28	198,18

Принимаем содержание смолы в надрешётном продукте после отмывки β_2 = 15,3%. Тогда количество надрешётного продукта составит

$$210,8 : 0,153 = 1377,78 \text{ кг/24ч}$$

Количество хвостов после сорбции золота равно

$$591,85 - 1,377,78 = 595,85 \text{ т/24ч},$$

а содержание смолы в хвостах очень низкое

$$10,87 : 595850 \cdot 100 = 0,0032 \%.$$

Принимаем содержание смолы после отсадки (черновая смола) β_5 = 55,26 %, содержание смолы в песках (также после отсадки) β_4 = 1,25 %, что соответствует количеству песков 1,76 т/24ч.

Количество черновой смолы составит

$$P_5 = 210,_ - 12,72 = 198,18 \text{ кг/24ч}.$$

где 12,72 - содержание смолы в песках при принятой её потере – 5,51 %.

Количество черновой смолы сократилось почти в три раза 198,18 : 0,5526 = 3,586 кг/24ч, или 0,3580 т/24ч.

Тогда количество песков составит

$$1,76 - 0,3580 = 1,0176 \text{ т/24ч}.$$

Заметим, что это - количество песков без перечистки на концентрационном столе.

По данным практики, количество товарной смолы (после перечистки на вибрационном грохоте) составляет 95 %. 198,18 - 10,41 =187,74 кг/24ч, где 10,41 кг/24ч - потери смолы в щепе, что соответствует извлечению

смолы в товарном продукте

$$187{,}74 : 229{,}68 \cdot 100 = 81{,}74\ \%$$

Выход товарной смолы составляет:

$$187{,}74 : 0{,}95 = 0{,}2086\ \text{кг/24ч.}$$

Количество щепы равно

$$0{,}3586 - 0{,}2086 = 0{,}250\ \text{кг/т24ч.}$$

Потери смолы в щепе ощутимые:

$$198{,}18 - 187{,}74 = 10{,}43\ \text{кг/24ч.}$$

Содержание смолы в щепе $10{,}43 : 150 = 6{,}95\ \%$.

При перечистке песков извлекается только один процент:

$$12{,}72 - 10{,}43 = 2{,}29\ \text{кг/т.24ч смолы.}$$

Содержанием в пульпе после отмывки смолы рабочей крупности пренебрегаем.

Определяющие показатели ε и β в глазах металлурга являются сложными критериями, зависящими от многих факторов. Например, извлечение, которое включает два вида: сквозное, которым мы пользовались, т.е. ε "извлечение от руды" и, так называемые, частные извлечения **Е**, от питания в каждой операции.

Сквозное извлечение - функция качества полученного продукта, частное извлечение - функция избранного оборудования в каждой операции. Таким образом, выбор оборудования - также дело расчетное, а не ознакомление с каталогами, как обычно это делается даже в проектных институтах.

Количественная схема завода или передела в металлургии золота - универсальный документ, технологический план. Раньше количественная схема в проектном институте служла основанием при выборе оборудования. Сейчас в экономической, завершающей части проекта, количественная схема является обоснованием избранной схемы и производительности завода.

Для малых золотоизвлекательных заводов в переделе сорбционного выщелачивания экономически невыгодно

очищать смолу от илов. В отдельном регионе страны, несколько ЗИФ на одном из заводов собирают установку, удобную в транспортном отношении для очистки смолы поступающей с остальных заводов от илов.

Количественная схема сорбционного выщелачивания в алгоритмическом исполнении может быть использована для совершенства контроля в цехе и заводе. На малом заводе (ЗИФ) в цехе сорбции и подготовки смолы к десорбции достаточно 6 проб $\varepsilon_п$ и $\beta_п$. Сквозное извлечение ε_4=91,82 % выбирается по механическим потерям смолы в хвостах (18,87 кг/24ч.). Как показывают расчёты (табл. 4), кроме отвальных хвостов смола теряется в песках (5,51%) и щепе (4,4%).

Пески направляются на доизмельчение, где смола превращается во фрагменты, в щепе просто сжигается. Таким образом, фактические потери смолы составляют:

$$18,87 + 12,72 + 10,43 = 42,02 \text{ кг/24ч}$$

$$42,02 : 229,68 * 100 = 18,3 \text{ %},$$

что в наши дни совершенно недопустимо. Смола в щепе и песках должна быть извлечена. Каким образом? Ответ на этот вопрос даётся в следующих разделах книги.

Компьютеризация упрощает научно-исследовательскую работу, особенно в области технических усовершенствований по металлургии золота (работа с токсическими цианидами). Не нужно громоздких установок в полупромышленных исследованиях, требующих обслуживающего персонала.

Экспериментальные исследования по количественной схеме ведутся не по всей схеме, а только по частям, то есть сокращаются расходы дорогих реагентов, которые непрерывно растут в лабораториях действующих предприятий. Мало того, такие исследования ограничены, сводятся, в основном, к проверке расчётных показателей.

Наконец, компьютерные исследования удобно и дёшево проводить на выпускных кафедрах; есть

руководитель (читатели специальных курсов) профессиональные лаборанты (студенты в магистратуре), не требуются высокие оклады, так как учебные занятия, как в семинариях.

5. СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ УЗЛА ВЫДАЧИ СМОЛЫ

Предлагаемая схема узла выдачи смолы (рис.6) отличается от существующей (рис.5) четырьмя дополнительными операциями:

- флотация смолы в щепе перед обжигом (операция IV);
- магнитная сепарация песков перед флотацией смолы в немагнитных хвостах последних (операция V);
- флотация смолы в песках (операция VI);
- микропаннерная очистка полученной смолы в черновой смоле, в смоле щепы и песка (операция VII).

Операции IV - VII опробованы до содержания смолы 95 %. Полученная смола еще содержит илы (примазки).

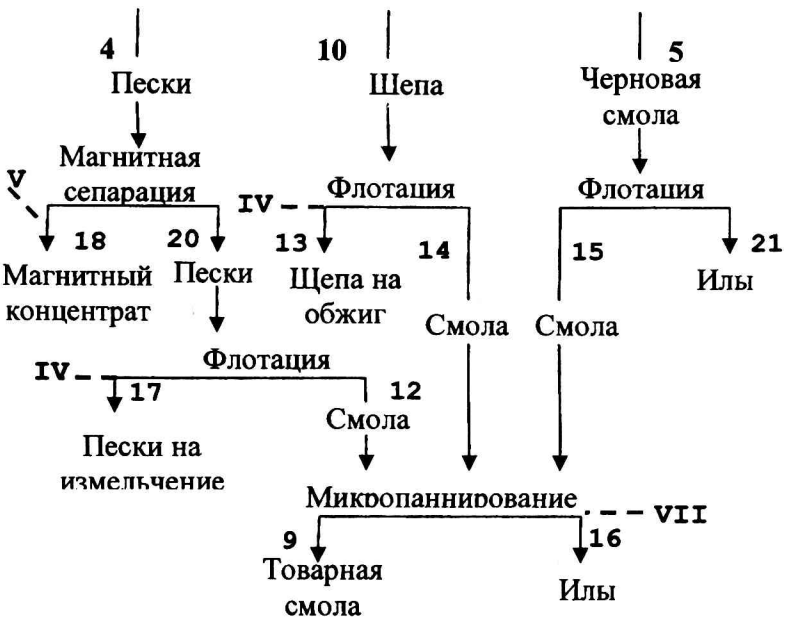


Рис.6. Рекомендуемая схема узла выдачи смолы

Очистка смолы на микропаннере ведётся раздельно, «по очереди». Магнитный концентрат направляется на сульфатизацию с последующим выщелачиванием. Кек, обогащённый золотом, цианируется. Сульфатсодержащие растворы кристаллизуются. Осадок сульфата железа продаётся, раствор железного купороса направляется на обезвреживание. Расчёт рекомендуемой количественной схемы узла выдачи смолы приведён в табл. 5.

Как доказано еще раз технологическими расчетами, потери смолы делятся на внешние (механические) с отвальными хвостами и скрытые ("внутренние") - потери с песками и щепой. Внешние потери безвозмездны: "плата" за обогащение (извлечение) золота. Внутренние потери - "плата" за обогащение черновой смолы. Внутренние потери можно ликвидировать путём флотации и микропаннирования. Таким образом, скрытые потери смолы свидетельствуют о незаконченности схемы сорбционного выщелачивания. Скрытые и механические потери примерно одинаковы. Потери при гравитационном разделении смолы и щепы равны 4,52% (10,38кг/24ч), смолы и песков - 5,48% (12,59кг/24ч). Смола и щепа разделяются в отсадочной машине, смола и щепа - в самобалансовом грохоте.

В рекомендуемой схеме сорбционного выщелачивания сохраняется отмывка нагруженной смолы на барабанном грохоте и отсадка песков (крупный песок больше гранул смолы). Так как основные потери смолы приходятся на щепу, то операция разделения на щеповом грохоте (смола запутывается в щепе) дополняется флотацией смолы (гранулы смолы меньше щепы) и резиновой крошки, в соответствии с правилом обогащения - меньшие извлекаются из бóльшего.

Пневматические флотомашины отличаются от

сорбционных пачуков наличием пенного слоя, который используется для отделения смолы от илов (примазок), пустой породы, щепы и резиновой крошки. Общность пневматических флотомашин и сорбционных пачуков свидетельствует о том, что флотационный процесс заложен в использование его в гидрометаллургии золота. Смола на 90 % гидрофобна, она более флотационна, чем частицы в обогащении руд. В этой связи смола депрессируется снижением расхода (давления) воздуха, что свидетельствует о её высокой селективности.

Таблица 5

Количественная схема концовки узла выдачи смолы

№ операции	Наименование операции и продуктов	q_n, т/24ч	β_n	ε_n	P, кг/24ч
1	2	3	4	5	6
Флотация щепы					
	Поступает:				
10	Щепа	0,15	0,95	4,54	10,43
	Итого	0,15	0,95	4,54	10,43
	Выходит:				
14	Смола	10,46	95	4,52	10,38
13	Щепа	0,0452	5	0,023	0,52
	Итого	0,15		4,54	10,43
Магнитная сепарация					
	Поступает:				
4	Пески	1,0176	1,25	5,53	12,72
	Итого	1,0176	1,25	5,53	12,72
	Выходит:				
18	Магнитная фракция	0,150	-	-	-
20	Немагнитные пески	0,8678	14,66	5,53	12,72
	Итого	1,0176	1,25	5,53	12,72

1	2	3	4	5	6
Флотация песков					
Поступает:					
20	Немагнитные пески	0,8678	14,66	5,53	12,72
итого		0,8678	14,66	5,53	12,72
Выходит:					
12	Смола	0,0121	95	5,43	11,48
17	Пески	0,8551	0,075	0,05	0,64
Итого		0,8678		5,53	12,72
Микропаннирование					
Поступает:					
13	Смола	0,0121	95	5,43	12,59
14	Смола	0,0452	95	4,52	10,38
15	Смола	0,266	95	81,74	187,74
Итого		0,266	95	91,74	210,38
Выходит:					
9	Товарная смола	0,266	95	91,74	210,38
16	Илы (примазка)	0,0562	-	-	-
Итого		0,266	95	91,74	210,38

1) схема приведена для крупных предприятий.

6. ФЛОТАЦИЯ СМОЛЫ В ЩЕПЕ [8], [12]

Флотация щепы выполняет дополнительные функции:

- разрушает "червеобразные" комочки [33] щепы и освобождает зерна смолы при перемешивании пульпы во флотомашине;
- снимает пленку примазок с поверхности свободных зерен смолы при трении абразивных частиц пустой породы, то есть готовит смолу к десорбции (примазки со смолы переходят на волосики измельченной древесины, которая сорбирует примазки любой органический компонент);
- превращает простые ферроцианиды цветных металлов и серебра в смешанные соединения [34] $Na_2Me(II)\cdot Fe(CN)_6$ [34], что также повышает десорбируемость смолы и сорбцию примазок щепой.

Флотация смолы анионитом АМ-2Б предпочтительно ведётся собирателями класса моющих средств (алкилсулъфаты и алкилсульфонаты) [31], [8] (рис.7). Обладая сорбирующими свойствами [35], алкилсульфонаты смывают пассивирующую плёнку примазок, которые ограничивают емкость смолы по золоту. Действие моющих средств на смолу аналогично действию моющих средств в быту и прачечных в процессе стирания одежды, поэтому они очень дешевы и не дефицитны. Это обстоятельство решает судьбу применения флотации в сорбционном выщелачивании, во всяком случае, по статье стоимости реагентов.

Доказательством достоверности теории десорбции во время флотации служит красно-коричневый цвет нагруженной смолы: цвет ферроцианида меди (II) $Cu_2[Fe(CN)_6]$. После флотации щепы смола принимает товарный цвет. Снятые примазки собиратель "собирает" в инертные мицеллы [36].

Полученную насыщенную смолу легко отмывают от флотореагентов горячей водой [2], что свидетельствует о физической сорбции ферроцинидов цветных металлов на поверхности зёрен смолы.

Рис.7. Зависимость флотируемости смолы в щепе от крупности

Смола на 85-90 % поверхности гидрофобна, о чём также свидетельствует малый расход собирателя (7,5 г/т руды) [8]. Смола крупностью менее 0,03 мм не флотируется [5]. Флотации предшествует процесс набухания смолы и сорбции собирателя её зёрнами.

Реагентный режим, кроме собирателя: вспениватель Т-80, полиакриламин (ПАА), депрессор шламов пустой породы, pH 11.

Технологический режим:

- отношение ж:т =20:1 (функция расхода аэросмеси вода-воздух);
- температура комнатная;
- перемешивание пульпы после подачи реагентов – 3 мин.

Основная флотация длится 19 мин (слабое пенообразование), контрольная - 5 мин. (до погашения пенообразования). Первый пенный продукт обогащён мелкой смолой (мелкая смола плавает на поверхности), второй и третий пенные продукты обогащены средней

и крупной смолой. Пенные продукты не перечищаются, поэтому только декантируются и сушатся на воздухе, как и хвосты, которые перечищаются на микропаннере.

Щепоудаление черновой смолы на вибрационном грохоте повторялось несколько раз до остаточного содержания смолы в щепе 95 % при выходе щепы 0,15 т/24 ч (табл. 5). Флотацией такой щепы выделено 0,1098 т. с содержанием товарного продукта (0,95%) 0,0452 т.

Содержание одной смолы в продуктах УВС производилось методом микропаннировки.

Таблица 6

Количественная схема флотации смолы в щепе

№ операции	Наименование операции и продуктов	q_n, т/24ч	β_n	ε_n	P, кг/24ч
1	2	3	4	5	6
Флотация щепы					
	Поступает:				
10	Щепа	0,15	0,95	4,54	10,48
	Итого	0,15	0,95	4,54	10,48
	Выходит:				
15	Смола	0,1093	95	4,52	9,91
13	Щепа	0,0452	5	0,023	0,52
	Итого	0,150	0,95	4,54	10,43
Микропаннирование					
	Поступает:				
15	Смола	10,46	95	4,52	10,38
	Итого	10,46	95	4,52	10,38
	Выходит:				
21	Чистая смола	10,38	100	4,52	10,38
4	Илы (примазка)	0,08	-	-	-
	Итого	10,46	100	4,52	10,38

Из щепы, направляемой на обжиг, можно извлечь 4,52 % смолы и на столько же сократить потери.

7. КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ПЕСКОВ ОТСАДКИ

Кроме смолы (содержание 5,53 %, табл.5), пески отсадки обогащены металлически золотом, вызванным цементацией золота железным скрапом (70-80% железа, 9-20 г/т золота) [36] в слабых растворах цианида:

$2NaAu(CN)_2 + Fe + Fe(CN)_2 = 2Au + Na_2Fe[Fe(CN)_6]$ (1)

сопровождающейся синтезом трудно растворимого ферроцианида железа (II) [7].

Константа равновесия реакции (1) в первом приближении пропорциональна соотношению констант цианистого комплекса железа (II) и золота [37]:

$$4 \cdot 10^{-36} : 3{,}6 \cdot 10^{-41} = 1{,}1 \cdot 10^{5}.$$

Сродство с цианидом у золота выше, чем у железа, меди и серебра, которые растворяются в цианистых растворах только при кипячении и продувке воздуха. Золото растворяется в растворе цианистого комплекса железа [34]:

$$3Au + K_4[Fe(CN)_6] + O_2 + 2H_2O = \\ = 3NaAu(CN)_2 + Fe(OH)_3 + KOH \qquad (2)$$

Железный скрап, образующийся при измельчении руд за счёт истирания шаров, на предприятиях удаляется магнитной сепарацией. Магнитная фракция на малых золотоизвлекательных заводах складируется, при накоплении отправляется на крупный золотоизвлекательный завод, где выщелачивается серной кислотой путём сульфатизации. Золото остаётся в кеках, железо переходит в раствор. Раствор железного купороса направляется на обезвреживание цианистых хвостов. При избытке сульфата железа на ЗИФ железный купорос направляется на кристаллизацию, с последующей продажей. Золотосодержащие кеки отправляются на цианирование. Продажа железного купороса частично сокращает расходы на получение.

Обезжелезненные пески направляются на флотацию смолы. Рекомендуемая схема переработки песков приведена на рис. 8.

Рис.8. Рекомендуемая схема переработки песков

В опытно-промышленном заводе производительностью 600 т. руды в сутки содержание смолы в песках примем равным 1,25 т/24 ч. Количество смолы в песках 12,72 кг/24 ч (табл.4). Количество песков:

$$12{,}72 : 0{,}025 = 1017{,}6 \text{ кг} = 1{,}0176 \text{ т.}$$

Истираемость шаров мельничного производства 2,0 кг/т переработанной руды. Тогда количество магнитной фракции (скрапа) равно:

$$600 \cdot 2 = 1200 \text{ кг} = 1{,}2 \text{ т.}$$

Примем содержание железа в скрапе 80%. Количество железа меньше:

$$1{,}2 : 0{,}8 = 1{,}5 \text{ т}$$

Допустим, что в песках содержится обогащенный золотом класс >0,4 мм с выходом 10 % [2]

$$1500 \cdot 0{,}1 = 150 \text{ кг}$$

В магнитной фракции количество обезжелезненных песков составит:

$$1{,}0176 - 0{,}150 = 0{,}8678 \text{ т.}$$

В схеме (рис. 8) две операции разделения и четыре продукта (римские и арабские цифры соответственно).

Количественная схема предварительного отделения магнитной фракции перед флотацией песков приведена в табл. 7.

Таблица 7

Количественная схема флотации смолы в песках

№ операции	Наименование операции и продуктов	q_n, т/24ч	β_n	ε_n	P, кг/24ч
1	2	3	4	5	6
	I Магнитная сепарация				
	Поступает:				
1	Пески	1,0176	1,25	5,53	12,72
	Итого	1,0176	1,25	5,53	12,72
	Выходит:				
3	Магнитная фракция	0,150	-	-	-
4	Остаток	0,8678	14,66	5,53	12,72
	Итого	1,0176			12,72
	II Флотация				
	Поступает:				
	Остаток	0,8678	14,66	5,53	12,72
	Итого	0,8678	14,66	5,53	12,72
	Выходит:				
4	Товарная смола	0,0121	95	5,48	12,08
5	Хвосты	0,8578	0,075	0,05	0,64
	Итого	0,8678			12,72

1) Схема приведена для малых предприятий

При малом количестве товарной смолы её просто довести до кондиции микропаннированием.

Гидрометаллургическая схема утилизации магнитной фракции (рис.8а) апробирована в лабораторных условиях и реализована в опытно-промышленном цехе №1 ГМЗ-1 Навоийского комбината.

По схеме (рис.8а) с 1 т. магнитной фракции получено 2,4 т. сернокислого закисного железа и кека, содержащего 80-120 г/т золота. Кек перерабатывают в ГМЗ-1. Сульфат закиси железа используется для обезвреживания цианистых стоков ГМЗ-1 и очистки воды на электростанции, изготовления берлинской лазури, чернил др.

Рис.8а. **Схема сернокислотной обработки магнитной фракции**

8. ТЕОРИЯ ДОВОДКИ СМОЛЫ АМ-2Б ДО КОНДИЦИЙ

Кондиции смолы АМ-2Б до и после регенерации 2,4 мг/г, приведены в табл. 8 [2].

Таблица 8

Содержание компонентов в анионите АМ-2Б

Вид смолы	Содержание драгоценных и цветных металлов (без учета ионов CN^-, Cl^-, OH^-)				
Насыщенная	золота, 15,2	серебра, 21,3	цинка, 8,0	меди 4,1	железа 2,8
	никеля 1,6	Кобальта 0,92	CN^- 22	Cl^- 7,4	OH^- 13,4
Регенерированная	золота 0,3	серебра 0,5	цинка 0,6	меди 1,0	железа 0,9
	никеля 0,8	кобальта 0,8	CN^- 0,5	Cl^- 2,5	OH^- 46

Свежая смола содержит один противоион Cl^-, имеет наилучшую ёмкость. Насыщенная смола содержит не более 20 % золота (от общего количества металлов).

Регенерированная смола содержит 5 - 6 % золота и примесей от суммарного количества в насыщенной смоле. Очистка смолы от золота и примесей составляет 94-95%, следовательно, полной очистки нет.

За все время сорбционного выщелачивания происходит два приёма очистки насыщенной смолы от примесей: промывка водой в громоздких колонках и цианистая обработка (крепкие растворы - 4-5 % NaCN), в отделении десорбции.

Даже вездесущая флотация в процессах сорбции образует пенные продукты, которые флотационным способом не прочищаются: флотация разделяет насыщенную смолу на органические компоненты (смола, щепа (мезга), резиновая крошка) и пустую

породу (пески).

Органические компоненты цианистой пульпы имеют близкие физические и химические свойства, в том числе гидрофобность, но различаются по форме. Смола - сферические зёрна, мезга - мелкие волосики древесины, резиновая крошка диспергатора пачуков - частички различной формы и крупности. Если пенные органики высушить, то в наклонном вибрационном столе шарики смолы спокойно выкатываются, сразу или по частям (в микропаннере [5]). Да и количество очищенной смолы не велико.

Природа илов (примазок), сопровождающих сорбцию золота, практически не исследована. Судя по составу смол (табл. 8), илы (примазки) - это ферроцианиды, соли железистосинеродистой кислоты $H_4Fe(CN)_6$ [34], [38]. Щёлочные ферроцианиды растворимы, соли серебра и цветных металлов, наоборот, трудно растворимы. Растворимость ферроцианидов металлов приведена в табл. 9 [38]:

Таблица 9

Растворимость серебра и цветных металлов в ферроцианидных растворах

Формула	L_p	$lg(L_p)$
$Ag_3Fe(CN)_6$	10^{-22}	-22,0
$Ag_4[Fe(CN)_6]$	$1,5\cdot10^{-44}$	-40,86
$Na_2[Fe(CN)_6]$	$1,3\cdot10^{-15}$	-14,89
$Co_2[Fe(CN)_6]$	$1,6\cdot10^{-18}$	-I4,74
$Cu_2[Fe(CN)_6]$	$1,3\cdot10^{-16}$	-15,84
$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$	$3,1\cdot10^{-41}$	-40,52
$Zn_2[Fe(CN)_6]$	$4.I\cdot IO^{-16}$	-15,39

L_p - произведение растворимости [39], $lg(L_p)$ - его логарифм.

Ферроцианид железа (III) способствует образованию илов:

$$FeO + 6NaCN + H_2O = Na_4[Fe(CN)_6] + NaOH$$

$$4Fe - 12e = 4Fe^{3+}$$
$$3O_2 + 12e + 6H_2O = 12OH^-$$
$$4Fe^{3+} + 3K_4[Fe(CN)_6] = Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow$$
$$12K^+ + 12(OH^-) = 12KOH$$

$$4Fe + 3O_2 + 6H_2O + 3K_4[Fe(CN)_6] = Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow + 12KOH \qquad (1)$$

Далее ферроцианид железа (III) сорбирует цианистые комплексы серебра и других цветных металлов. Например, простой комплекс ферроцианида меди (II) $Cu_2[Fe(CN)_6]$ имеет кубическую гранецентрированную решетку с 4 формульными единицами в 1/8 ячейке (рис.9):

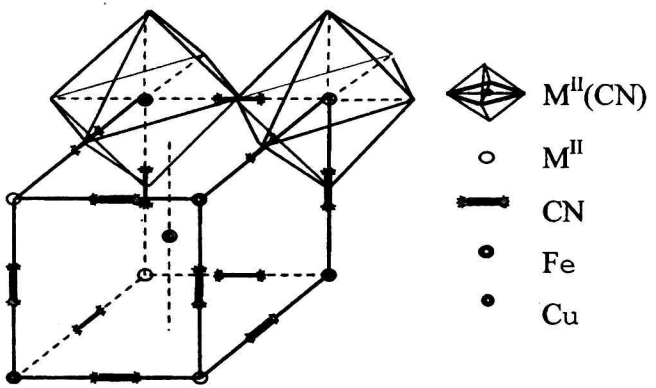


Рис.9. Структура 1/8 ячейки $Cu_2[Fe(CN)_6]$

На 8 малых кубов (октантов) атомы железа (III) и меди (II), чередуясь, занимают углы малых кубов. Линейные группы CN^- располагаются на ребрах малых кубов между атомами Fe и Cu , обращенными углеводородным концом к железу, а азотным к меди. Атомы Fe и Cu ,образуя октаэдры, имеют общие вершины.

В результате возникает трехмерный каркас из октаэдров с серией каналов, параллельных

координатным осям и проходящих через центр у малых кубов.

Оставшиеся атомы двухвалентной меди ("второй сорт") располагаются статически в центрах малых кубов. Если принять за одну статическую единицу анион $[Fe(CN)_6]^{4-}$, тогда структуру $Cu[Fe(CN)_6]^{4-}$ можно формально представить как гранецентрированную кубическую решётку из ионов $[Fe(CN)_6]^{4-}$, все октаэдрические пустоты которой заняты атомами "первого сорта" Cu, а половина тетраэдрических пустот статически занята атомами второго сорта.

Такую же структуру имеют двухвалентные ионы цветных металлов, приведённые в табл. 9. Отрицательно заряженные октаэдры физически сорбируются на положительно заряженной поверхности сферических зерен смолы.

Ферроцианид железа (III) в химическом миру носит название берлинской лазури. Структура ферроцианида серебра не известна. Найдено экспериментально, что для точки эквивалентности при титровании $0,25 \leq n \leq 0,33$ добавкой раствора калия $n \geq 33$ образуется смешанный ферроцианид серебра $KAg_3[Fe(CN)_6]$. Свободная энергия ферроцианида серебра равна -60,11 ккал/моль [34]. Ферроцианиды серебра и цветных металлов физически сорбируются остатками щепы. Такова природа илов (примазок).

В этой связи щепоудаление должно производиться общим способом очистки смолы от щепы и илов; зёрна смолы очищаются с поверхности плёнки ферроцианидов при перемешивании в потоке аэросмеси в пульпе за счет истирания зерен смолы друг о друга.

Снятая со смолы плёнка ферроцианидов сорбируется также крупными частицами пустой породы, поэтому перед снятием ферроцианидной плёнки со смолы необходимо удалить пустую породу.

Лучшим способом освобождения смолы от присутствия пустой породы является флотация в специальных флотомашинах пневматического типа. Регулируя расход воздуха, сначала можно отфлотировать мелкую плавающую смолу, несущую ферроцианидную примазку. Затем, увеличивая давление воздуха, (интенсификация перемешивания и эффективности сдирки плёнки) флотируется смола крупных классов.

Химическое снятие пленки в отделении десорбции бесполезно:

$$Cu_2[Fe(CN)_6] + 6NaCN = \\ =Na_4[Fe(CN)_6]+ 2NaCu(CN)_3, \quad (3)$$

увеличивается концентрация щелочных ферроцианидов, что увеличивает концентрацию новых партий ферроцианидов.

Илоудаление на опытном заводе рассчитано в табл. 10.

Таблица 10

Расчёт удаления илов с товарной смолы

№ опе-раци	Наименование операции и продуктов	q_n, т/24ч	β_n	ε_n	P, кг/24ч
Микропаннирование					
Поступает:					
	Товарная смола	0,2086	95	94,98	108,6
Итого		0,2086	95	94,98	108,6
Выходит:					
	Смола	0,198	100	94,98	208,6
	Примазки	0,0104	-	-	-
Итого		0,2086		94,98	208,6

Микропаннировка позволяет повысить извлечение смолы на 5,02 %.

9. ОБРАЗОВАНИЕ ФЕРРО- И ФЕРРИЦИАНИДОВ ПРИ ЦИАНИРОВАНИИ

Минералы окисного железа в золотосодержащих рудах практически не взаимодействуют с цианидом в щелочных растворах: растворяются в воде [40]

Гематит Fe_2O_3

$$0{,}5Fe_2O_3 + 1{,}5H_2O = Fe^{3+} + 3OH^- \quad (1)$$

Гетит FeOOH

$$2FeOOH + H_2O = Fe^{3+} + 3OH^- \quad (2)$$

В щёлочи осаждаются в виде гидроокиси

$$Fe^{3+} + 3OH^- = Fe(OH)_3 \downarrow \quad (3)$$

в слабых растворах щёлочи на поверхности минералов.

В отличие от оксидов сульфиды (пирит, марказит, пирротин) в присутствии влаги и кислорода разлагаются до сернистого железа FeS и элементарной серы S_0, окисляющейся до сульфата закиси железа:

$$FeS_{(т)} + 2O_2 = Fe^{2+} + SO_4^{2-} \quad (4)$$

Затем до нерастворимого основного сульфата (после гидролиза):

$$4Fe^{2+} + 5H_2O + SO_4^{2-} = 2Fe_2O_3 \cdot SO_3 \downarrow + 10H^+, \quad (5)$$

переходящего в гидрат окиси железа:

$$2Fe_2O_3 \cdot SO_3 + 7H_2O = 4Fe(OH)_3 \downarrow + 2H^+ + SO_4. \quad (6)$$

С повышением pH реакции (4) и (5) смещаются вправо [40].

При добыче, транспортировке и хранении руды, измельчении её в присутствии воды и кислорода скорость реакции резко возрастает вследствие увеличения поверхности сульфидов и измельчения руды.

Кроме исходных сульфидов в пульпе содержится некоторое количество продуктов их разложения: элементарной серы, сульфата закиси и окиси, основного сульфата и гидроокиси железа.

При обработке абразивных кварцевых руд на поверхности мельничного скрапа образуется гидроокись закисного и окисного железа:

а) нейтральная среда –

$$Fe_{(т)} - 2e^- = Fe^{2+}$$

$$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e = 2OH^-$$

$$Fe^{2+} + 2OH^- = Fe(OH)_2$$

$$Fe + \frac{1}{2}O_{2(г)} + H_2O = 2Fe(OH)_2\downarrow; \qquad (7)$$

б) кислая среда –

$$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e$$

$$Fe^{3+} + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3OH^-$$

$$Fe^{2+} + 3H_2O = Fe(OH)_3\downarrow + 3H^+ + e. \qquad (8)$$

В щелочных цианистых растворах сначала образуется гидроокись закиси железа

$$Fe^{2+} + 2OH^- = Fe(OH)_2\downarrow; \qquad (9)$$

которая растворяется в цианиде

$$Fe(OH)_2 + 2CN^- = Fe(CN)_2\downarrow + 2OH^-. \qquad (10)$$

Содержание защитной щёлочи выше содержания цианида (цианид железа менее растворим).

Белый цианистый осадок $Fe(CN)_2\downarrow$ растворяется при добавке цианида

$$Fe(CN)_2 + 4CN^- = Fe(CN)_6^{4-}; \qquad (11)$$

образуя анион железистосинеродистой кислоты $H_4Fe(CN)_6$.

При недостатке защитной щелочи образуется смешанный ферроцианид натрия и железа Fe^{2+}:

$$2Na^+ + Fe^{2+} + Fe(CN)_6^{4-} = Na_2Fe_2[Fe(CN)_2]. \qquad (12)$$

При избытке растворённого кислорода эта соль переходит в так называемую берлинскую лазурь – тонкий осадок интенсивно синего цвета, феррицианид $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ железа (III):

$$4Na_2Fe[Fe(CN)_6] + O_2 + 2H_2O =$$
$$= Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + Fe(CN)_6^{4-} + 4OH^- + 8Na^+ \quad (13)$$

или непосредственно в катион окисленного железа:

$$4Fe^{3+} + 3Fe(CN)_6^{4+} = Fe_4[Fe(CN)_6]_3. \quad (14)$$

Появление синей окраски цианистого раствора свидетельствует о недостатке защитной щёлочи. В раствор необходимо добавить известь:

$$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12OH^- = 3Fe(CN)_6^{4-} + 4Fe(OH)_3. \quad (15)$$

Избыток железа (III) переходит в осадок (область устойчивости гидроокиси железа).

В процессе цианирования элементарная сера взаимодействует с цианидом

$$S_0 + CN^- = SCN^- \quad (16)$$

с образованием иона родонита SCN^-.

Часть серы окисляется с образованием тиосульфата $S_2O_3^{2-}$.

$$2S_0 + 2OH^- + O_2 = S_2O_3^{2-} + H_2O \quad (17)$$

В кислой среде ион цианида улетучивается в виде синильной кислоты

$$H^+ + CN^- = HCN\uparrow \quad (18)$$

Граница полей ферро- и феррицианида проходит по прямой

$$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e$$
$$\underline{Fe^{2+} + 6CN^- = Fe^{3+} + +6CN^-}$$
$$Fe^{II}(CN)_6^{4-} = Fe^{III}(CN)_6^{3-} + e \quad (19)$$

$$\Delta G^\circ_{\text{реакции}} = 192,1 - 183,9 = 8,2 \text{ ккал}$$

$$E^\circ = \frac{8,2}{1 \times 23,06} = 0,36 \text{ В}$$

Феррицианид $Fe^{III}(CN)_6^{3-}$ - носитель кислорода [6]

$$Fe^{III}(CN)_6^{3-} + 4OH^- = Fe^{II}(CN)_6^{4-} + 3e + 2H_2O + O_2 \quad (21)$$

$$\Delta G^\circ_{\text{реакции}} = 183,9 - 2 \cdot (56,6) - 192,1 + 4 \cdot 37,595 =$$

$$= 70{,}52 - 41{,}76 = +28{,}76 \text{ ккал}$$

$$E^\circ = \frac{28{,}76}{3 \times 23{,}06} = 0{,}41 \text{ В} \cdot$$

Феррицианид окисляет золото при недостатке кислорода:

$$4Fe(CN)_6^{3-} + 4OH^- = 4Fe(CN)_6^{4-} + 2H_2O + O_2$$

$$3Au + Fe(CN)_6^{4-} + 2H_2O + O_2 = 3Au(CN)_2^- + Fe(OH)_3 \downarrow + OH^-$$

$$4Fe(CN)_6^{3-} + 3Au + 4OH^- = 3Au(CN)_2^- + 3Fe(CN)_6^{4-} + Fe(OH)_3 \downarrow + OH^-$$

(22)

$$\Delta G^\circ_{\text{реакции}} = 3 \cdot (-12{,}52) + 3 \cdot (183{,}9) - 166 - 37{,}595 - 4 \cdot (192{,}1) + 4 \cdot (37{,}595) =$$

$$\Delta G^\circ_{\text{реакции}} - 269{,}886 \text{ккал}$$

-33,749 ккал на 4 моль феррицианида, 3 моля ферроцианида и на 3 моля золота моль гидроокиси железа. Золото сорбирует цианид, OH^- осаждает железо (III).

Остатки цианида в ферроцианиде удаляются железным купоросом $FeSO_4 \cdot 7H_2O$:

$$3FeSO_4 + 2Fe(CN)_6^{3-} = 3Fe[Fe(CN)_6]_3 \downarrow + 3SO_4^{2-} \quad (23)$$

с образованием нерастворимой турбуллевой сини $Fe_3[Fe(CN)_6]_3$.

10. ФЕРРОЦИАНИДЫ СОРБЦИОННОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЗОЛОТА

Золото, серебро, палладий (примесь серебра) и железо ведут себя в цианистых растворах по-разному [33]. В ряду напряжений в цианистых растворах [37] при аэрации пульпы, судя по константе диссоциации комплекса $K_д$, первым образуется $Pd(CN)_4$, затем комплекс золота и железа (II). Соответствующие константы диссоциации равны $4{,}0\cdot10^{-58}$ и $3{,}5\cdot10^{-41}$ (табл.11).

Таблица 11

Ряд напряжений благородных и цветных металлов в цианистых растворах

Реакция	$K_д$	E_0,В
$Fe + 6CN^- - 2e = Fe(CN)_6^{4-}$	$4{,}0\cdot10^{-36}$	-1,400
$Zn + 4CN^- - 2e = Zn(CN)_4^{2-}$	$3{,}6\cdot10^{-20}$	-1,3380
$Cu + 3CN^- - e = Cu(CN)_3^{2-}$	$3{,}0\cdot10^{-29}$	-1,1691
$Ni + 4CN^- - 2e = Ni(CN)_4^{2-}$	$8{,}0\cdot10^{-31}$	-1,1261
$Cu + 4CN^- - e = Cu(CN)_4^{3-}$	$7{,}2\cdot10^{-26}$	-0,9692
$Cd + 4CN^- - 2e = Cd(CN)_4^{2-}$	$1{,}6\cdot10^{-19}$	-0,9595
$Cu + 2CN^- - e = Cu(CN)_2^-$	$3{,}0\cdot10^{-24}$	-0,8734
$Cd + 3CN^- - 2e = Cd(CN)_4^-$	$6{,}0\cdot10^{-16}$	-0,8531
$Pd + 4CN^- - 2e = Pd(CN)_4^{2-}$	$4{,}0\cdot10^{-50}$	-0,7110
$Au + 2CN^- - e = Au(CN)_2^-$	[1] $3{,}5\cdot10^{-41}$	-0,5430
$Pt + 4CN^- - 2e = Pt(CN)_4^{2-}$	10^{-60}	-0,5390
$Ag + 2CN^- - 2e = Ag(CN)_2^-$	$1{,}7\cdot10^{-21}$	-0,4294
$Hg + 4CN^- - 2e = Hg(CN)_4^{2-}$	$3{,}4\cdot10^{-42}$	-0,3732
$Hg + 3CN^- - e = Hg(CN)_3^-$	$1{,}4\cdot10^{-39}$	-0,2958

1) В первом приближении

Золото при цианировании растворяется при малых концентрациях цианида. Основное количество цианида расходуется на образование простого цианида железа: содержание золота и серебра в руде измеряется в г/т, а железа в кг/т.

$$2Fe - 4e = 2Fe^{2+} \quad (1)$$

$$O_2 + 4e + 2H_2O = 4\,OH^-$$

$$2Fe^{2+} + 4CN^- = 2Fe(CN)_2$$

$$2Fe - O_2 + H_2O + 4CN^- = 2Fe(CN)_2 + 4OH^-$$

При недостатке цианида образование ферроцианида железа происходит за счет полимеризации простого цианида железа

$$3Fe(CN)_2 = 2Fe_2[Fe(CN)_6]\downarrow \quad (2)$$

Растворение золота частично протекает за счёт превращения полученного нерастворимого нормального ферроцианида железа (II) $Fe_2[Fe(CN)_6]$ в растворимый смешанный ферроцианид железа в щелочной среде $Na_2Fe[Fe(CN)_6]$ [40]:

$$Fe_2[Fe(CN)_6] + 2NaOH =$$

$$= Na_2Fe[Fe(CN)_6] + Fe(OH)_2\downarrow \quad (3)$$

$$Na_2Fe[Fe(CN)_6] = 2Na^+ + Fe[Fe(CN)_6]^{2-}$$

$$Fe[Fe(CN)_6]^{2-} + 2NaOH = [Fe(CN)_6]^{4-} + 2Na^+ + Fe(OH)_2\downarrow$$

$$3Au - 3e = 3Au^+$$

$$3Au^+ + Fe(CN)_6^{4-} + 2Na^+ + 2OH^- = 3Au(CN)_2^- + Fe(OH)_2 + 2Na^+$$

$$3Au(CN)_2^- + 3Na = 3NaAu(CN)_2$$

$$Fe(OH)_2 - 3e + 3H_2O = 3Fe(OH)_3$$

$$1{,}5O_2 + 6e + 3H_2O = 6OH^-$$

$$6Na^+ + 6OH^- = 6NaOH$$

$$Fe_2[Fe(CN)_6] + 3Au + 1{,}5O_2 + 3H_2O = 3NaAu(CN)_2 + 3Fe(OH)_3\downarrow \quad (4)$$

При наличии свободного ферроцианида щелочного металла, например, жёлтой кровяной соли, растворение золота протекает замедленно, с подогревом пульпы, также с её аэрацией.

$$K_4[Fe(CN)_6] = 4K^+ + [Fe(CN)_6]^{4-}$$

$$3Au - 3e = 3Au^+$$

$$3Au^{+} + [Fe(CN)_6]^{4-} = Fe^{2+} + 3Au\text{-}(CN)2\text{-}$$
$$Fe^{2+} - e = Fe^{3+}$$
$$O_2 + 4e + 2H_2O = 4OH^{-}$$
$$3K^{+} + 3Au(CN)^{2-} = 3KAu(CN)_6$$
$$Fe^{3+} + 3OH^{-} = Fe(OH)_3\downarrow$$
$$K^{+} + OH^{-} = KOH$$

$$3Au + O_2 + K_4[Fe(CN)_6] + 3H_2O =$$
$$= 3KAu(CN)_2 + Fe(OH)_3\downarrow + KOH \quad (5)$$

Серебро для фотографии [41] растворяют в красной кровяной соли $K_3[Fe(CN)_6]$ без аэрации и подогрева раствора (красная кровяная соль - окислитель)

$$4Ag - 4e = 4Ag^{+}$$
$$4K_3[Fe(CN)_6] + 4e = 3K_4[Fe(CN)_6] + [Fe(CN)_6]^{4-}$$
$$4Ag^{+} + [Fe(CN)_6]^{4-} = Ag_4[Fe(CN)_6]\downarrow$$

$$4Ag + 4K_3[Fe(CN)_6] =$$
$$= Ag_4[Fe(CN)_6] + 3K_4[Fe(CN)_6] \quad (6)$$

Сродство с цианидом у железа больше, чем у серебра.

Аналогично золоту при избытке ферроцианида калия (натрия) образуются ферроцианиды меди (I):

$$2Cu(CN)_3^{2-} - 2e = 2Cu(CN)_3^{-}$$
$$1/2O_2 + 2e + H_2O = 2OH^{-}$$
$$K_4[Fe(CN)_6] = 4K^{+} + [Fe(CN)_6]^{4-}$$
$$2Cu(CN)_3^{-} + Fe(CN)_6^{4-} = Cu_2[Fe(CN)_6]\downarrow + 6CN^{-}$$
$$4K^{+} + 4CN^{-} = 4KCN$$

$$2Cu(CN)_3^{2-} + 1/2O_2 + H_2O + K_4[Fe(CN)_6] = \quad (7)$$
$$= Cu[Fe(CN)_6]\downarrow + Cu_2[Fe(CN)_6]\downarrow + 2OH^{-} + 4KCN + 2CN_{(т)};$$

никеля $2Ni(CN)_4^{2-} + K_4[Fe(CN)_6] =$ (8)
$= Ni_2[Fe(CN)_6]\downarrow + 4KCN + 4CN^{-};$

кобальта $2Co(CN)_4^{2-} + K_4[Fe(CN)_6] =$ (9)
$= Co_2[Fe(CN)_6]\downarrow + 4KCN + 4CN^{-};$

цинка $2Zn(CN)_4^{2-} + K_4[Fe(CN)_6] = Zn_2[Fe(CN)_6]\downarrow + 4KCN + 4CN^-$; (10)

железа $4Fe - 12e = 4Fe^{3+}$

$4Fe^+ + 3K_4[Fe(CN)_6] = Fe[Fe(CN)_6]_3\downarrow$

$3O_2 + 12e + 6H_2O = 6OH^-$

$$4Fe + 3O_2 + 6H_2O + 3K_4[Fe(CN)_6] = Fe_4[Fe(CN)_6]\downarrow + 12KOH. \quad (11)$$

Ферроцианиды меди, никеля, кобальта, цинка, служат "запасниками" цианида. Становится ясным выбор растворителя при цианистой обработке смолы в отделении десорбции - цианистый натрий.

В заключение приводим ряд напряжений благородных и цветных металлов в феррицианидных растворах (табл. 12)[42].

Таблица 12

Ряд напряжений благородных и цветных металлов в ферро- и феррицианидных растворах[1)]

Электродные реакции	E_0, В
$Ag_3Fe(CN)_6 + 3e = 3Ag + Fe(CN)_6^{4-}$	+0,366
$Ag_4Fe(CN)_6 + 4e = 4Ag + Fe(CN)_6^{4-}$	+0,199
$Cu_2Fe(CN)_6 + 4e = 2Cu + Fe(CN)_6^{4-}$	+0,103
$Fe_4[Fe(CN)_6] + 12e = 4Fe + 3Fe(CN)_6^{4-}$	-0,219
$Ni_2Fe(CN)_6 + 4e = 2Ni + Fe(CN)_6^{4-}$	-0,470
$Co_2Fe(CN)_6 + 4e = 2Co + Fe(CN)_6^{4-}$	-0,497
$Zn_2Fe(CN)_6 + 4e = 2Zn + Fe(CN)_6^{4-}$	-0,993

1) E_0 – стандартный потенциал относительно водорода [43]

$$E = E_0 + 0{,}059 \cdot \lg \frac{L_p}{n},$$

где L_p – произведение растворимости (табл. 9)

n – число электронов

Пример:

$4Ag - 4e = 4Ag^{+}$ $\quad E_0 = 0{,}799$ В

$Ag_4Fe(CN)_6 + 4Ag^{+} + Fe(CN)_6^{4-}$ $\quad E_0 = -0{,}60$ В

$E_0'' = 0{,}059 \cdot \lg\frac{L_p}{n} = 0{,}059 \cdot (-40{,}86) : 4 = -0{,}603$ $\quad \lg L_p$ – в таблице 9

$E_0 = E_0' + E_0'' = 0{,}793 \quad 0{,}603 = 0{,}199$ В

$Ag_4Fe(CN)_6 - 4e = 4Ag^{+} - Fe(CN)_6^{4-}$ $\quad E_0 = 0{,}199$В

и т.д.

11. БЕРЛИНСКАЯ ЛАЗУРЬ И РОДСТВЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ[41]

Растворение цианидов Fe, Co, Mn и Cr в избытке щелочного цианида приводит к образованию комплексных анионов $M(CN)_6^{4-}$. Щелочные и щелочноземельные комплексы растворимы в воде и хорошо кристаллизуются. Гексацианоферраты (II) и гексацианхроматы (II), например $K_4Fe(CN)_6$, $K_4Cr(CN)_6$, бледно-желтого цвета. Гексацианоферраты (III) и гексацианоманганаты (III), например $K_3Fe(CN)_6$, $K_3Mn(CN)_6$, более тёмные и получаются окислением солей $Mn(CN)_6^{4-}$.

Ионы $Mn(CN)^{4-}$, содержащие марганец и кобальт в растворе, самопроизвольно окисляются на воздухе до солей $Mn(CN)_6^{4-}$. При добавлении растворов этих комплексных цианидов к растворам переходных металлов или меди образуются нерастворимые соединения. Добавление гексацианоферрата (II) калия к растворам солей Fe (III) вызывает выпадение осадка берлинской лазури, а соли Cu (II) дают красно-коричневый цианоферрат (II) меди.

Эти осадки обычно образуются в виде хлопьев и при промывании могут образовывать коллоидные растворы. В сухом виде они очень устойчивы к действию кислот, тогда как цианоферраты (II) щелочных металлов под действием разбавленной HCl образуют $H_4Fe(CN)_6$. Ясно, что эти соединения по составу сильно отличаются от простых растворимых цианоферратов.

Название берлинская лазурь дано образующемуся соединению соли Fe(III) и цианоферрата (II), в то время как образующееся соединение соли Fe(III) и цианоферрата (III) было известно как турнбуллевая синь. По данным исследований γ-резонансных спектров, оба этих

соединения являются гидратированными комплексами $Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3$ с высоко спиновым Fe(III) и низко спиновым Fe(II) в отношении 4:3. Кроме того, известна "растворимая берлинская лазурь" состава $KFe[Fe(CN)_6]$, которая также является цианоферратом(II).

Рентгеноструктурное исследование берлинской лазури и родственных соединений показало, что в цианоферраты железа (III) (берлинская лазурь) $FeFe(CN)_6$, в растворимой берлинской лазури $KFeFe(CN)_6$ и в белом нерастворимом комплексе $K_2Fe(CN)_6$ атомы железа расположены в узлах гранецентрированной решетки. На рис. 10 атомы Fe(II) представлены заштрихованными кружками, а атомы Fe(III)- светлыми.

На рис. 10 ***а*** - все трехвалентные атомы, на рис.10 ***б*** - половина атомов Fe (II), другая половина Fe (III). Атомы щелочных металлов обеспечивают

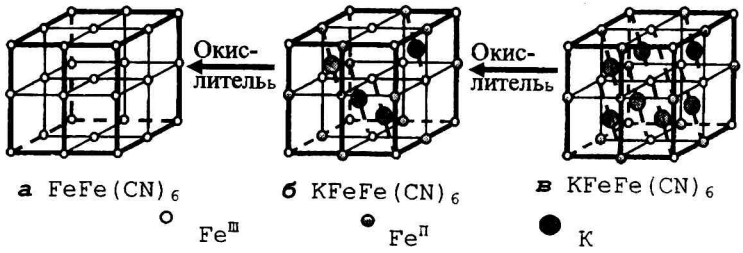


Рис.10. Взаимосвязь между берлинской зеленью (а), растворимой берлинской лазурью (б) и гексацианоферратом (II) железа (II) дикалия $K_2Fe[Fe(CN)]_6$ (в)

электронейтральность соединений. Они расположены в центрах чередующихся малых кубов; предполагается, что в гидратированных соединениях молекулы воды также могут располагаться в пустотах основной сетки. Литий и цезий, представляющие собой соответственно очень малый и очень большой атомы не дают соединений, имеющих такую структуру.

На рис. 10 все атомы железа находятся в эквивалентном состоянии, и внутри каждого малого куба находится атом щелочного металла. Структуру берлинской лазури имеют следующие соединения щелочных металлов: $KCuFe(CN)6$, $KMnFe(CN)_6$, $KCoFe(CN)_6$, $KNiFe(CN)_6$, $KFeRu(CN)_6$ (рутениевая пурпурная).

Многие цианоферраты(II) и цианоферриты (III) многовалентных металлов имеют кубическую структуру того же типа.

Элементарная ячейка, изображенная на рис. 10, содержит 4 атома M', 4 атома M" и 24 группы CN, причем атомы M' расположены в вершинах и в центрах граней, атомы M" - в центре куба и на середине каждого ребра. Таким образом, трехмерной сетке в целом соответствует формула вида $M'M"(CN)_6$, но во многих комплексах цианидов, включая берлинскую лазурь, отношение M':M" не равно $1 \neq 1$.

Возможны два варианта структур этих комплексов. Если в структуре присутствует целый каркас из атомов металла и групп CN (с 24 группами CN на элементарную ячейку), то в некоторых из этих структур возникает избыток атомов M' (группа A в левой колонке табл. 13). С другой стороны, возможен и дефицит атомов M" (при этом требуется менее 24 групп CN на элементарную ячейку), как в соединениях группы в правой колонке табл. 13.

Измерения плотности позволяют сделать выбор между вариантами A и B для $Co_3^{II}[Co^{III}(CN)_6]_2 \cdot 12H_2O$ (а также для изоструктурных гексацианокобальтатов (III) Cd и Mn) и подтверждают вариант B. Элементарная ячейка содержит 1 1/3 формульной единицы, т.е. имеет состав $Co_3^{II}Co^{III}_{8/3}(CN)_{16} \cdot 16H_2O$. Таким образом, 1/3 позиций Co^{III} не занята, в то время как 1/3 позиций групп CN занята 8 молекулами H_2O.

Остальные 8 молекул H_20 расположены в

центрах октантов ячейки (позиция K^+ на рис. 13 *в*). Окружение атомов Co(II) в среднем имеет состав $N_4(H_2O)_2$.

В берлинской лазури $Fe_4^{III}Fe(CN)\cdot 15H_2O$ (приготовленной медленным разбавлением раствора растворимой берлинской лазури концентрированной HCl) на элементарную ячейку приходится одна формульная единица (т.е. $4Fe^{III}$) и замещение 1/4 позиций молекулами H_2O приводит к среднему окружению атома Fe (III), имеющему состав $N_{4½}(H_2O)_{1½}$. Занято только 3/4 позиций Fe(CN) при кубической симметрии распределение вакансий должно быть статическим.

Таблица 13

Структура берлинской лазури с родственными соединениями

Число атомов при 24 группах CN на ячейку		Пример	Число атома M' приходящееся на 4 атома M"	Число групп CN на ячейку
M'	M"			
3	4	$Ti[Fe(CN)_6]_3$	5⅓	(32) Д
4	4	$FeFe(CN)_6$	4	24
5⅓	4	$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$	3	18
6	4	$Co_3[Co(CN)_6]_2$	2	16 B
8	4	$Cu_2Fe(CN)_6$	2	12

Нейтронографическое изучение берлинской лазури с различной степенью гидратации показывает, что есть два сорта молекул H_2O: 6 молекул H_2O занимают свободные позиции атомов N и приблизительно 8 молекул H_2O либо находятся в центрах октантов элементальной ячейки, либо связаны с первой группой молекул H_2O водородными связями, т.е. расположены не случайным образом.

В соединениях типа $Ti_3[Fe(CN)_6]_4$ наблюдается ситуация, противоположная той, которая характерна для берлинской лазури (см. вариант **D**) и так как общее число групп CN, по-видимому, не может превысить 24, реализуется вариант **C** (если принять, что тип структуры, в основном, сохраняется), но это предположение пока не проверено.

Отдельные вопросы химии ферроцианидов были рассмотрены ранее [41].

Следовательно, второе место в ряду напряжений в феррицианидных растворах меди определяется не содержанием, а структурой ферроцианида. Структура ферроцианидов металлов также определяет его некоторые свойства, например, степень гидрофобности. Мыла цветных металлов не смачиваются, что используется в аналитической практике [8]. Щелочной ферроцианид легко флотируется катионным собирателем лаурилпиридином хлористым $C_5H_5N(C_{12}H_{25})Cl$. Ферроцианид собирателя переходит в пенный продукт (так называемая сублат-соль). После концентрирования железо легко переходит в двухвалентную форму Fe^{++}. Этот процесс можно использовать в конце микропаннирования. Это ещё одна тема кандидатской (сначала магистерской) диссертации.

В нашем случае, в слабощелочной среде образуется коллоидный раствор ферроцианида меди (II) с гидрационной водой $Cu_2[Fe(CN)_6]\cdot 7H_2O$ [34].

12. СЕРЕБРО В ФОТОГРАФИИ И ГАЛЬВАНОТЕХНИКЕ

Поведение металлического серебра в фотографии и гальванотехнике представляет интерес для металлургов благородных металлов.

При серебрении образуется три цианистых комплекса [43]:

- дицианоаргентат

$$Ag^+ + 2CN^- = Ag(CN)_2^- \qquad K_д = 8 \cdot 10^{-22}$$

- трицианоаргентат

$$Ag^+ + 3CN^- = Ag(CN)_3^{2-} \qquad K_д = 1{,}5 \cdot 10^{-22}$$

- тетрацианоаргентат

$$Ag^+ + 4CN^- = Ag(CN)_4^{3-} \qquad K_д = 2{,}3 \cdot 10^{-21}$$

Мы работаем с дицианоаргентатом - слабой концентрацией цианида.

В старой фотографии серебро растворяется только в красной кровяной соли в фиксаже при отбеливании негативов и тонировании (окрашивании) позитивов:

$$4Ag + K_3[Fe(CN)_6] = \qquad (1)$$
$$= 4Ag_4[Fe(CN)_6] + 3K_4[Fe(CN)_6]$$

Образуется ферроцианид серебра (белый осадок), и жёлтая кровяная соль (ферроцианид калия).

Аналогично образуются ферроцианиды цветных металлов, растворимость которых на 3-4 порядка выше, что используется при тонировании [44].

Ферроцианиды цветных металлов, имеющие различную окраску, химически сорбируются на металлическом серебре.

Процесс отбеливания (бромическое серебро растворяется в тиосульфатном растворе (фиксаже)) длится 10-12 мин. Среда слабокислая. В отсутствии железа в исходном растворе процесс идёт в щелочной среде. Избыток желтой и красной кровяных солей отмывается от осадка ферроцианида серебра.

По цвету фиксажа определяется соотношение концентраций ионов Fe^{++}/Fe^{+++} (табл. 14).

Таблица 14

Зависимость окраски смеси ферроцианидов железа от соотношения Fe^{++}/Fe^{+++}

Соединение	Окраска	Fe^{++}/Fe^{+++}
$Fe_2^{II}[Fe^{II}(CN)_6]$	белый	3/0
$Fe_3^{II}[Fe^{III}(CN)_6]_2$	белый	3/2
$Fe_3^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3$	синий	3/4
$Fe_7^{III}[Fe^{II}Fe(CN)_{12}]_2$	зелёный	2/9
$Fe_{10}^{III}[Fe_2^{III}Fe^{II}(CN)_{18}]_3$	зелёный	3/16
$Fe^{III}[Fe^{III}(CN)_6]$	коричневый	0/2

Серебро растворяется с трудом в жёлтой кровяной соли при кипячении, продувании воздухом, медленно с разрушением ферроцианидного аниона подобно золоту

$$3Ag + K_4[Fe(CN)_6] + O_2 + 2H_2O = \\ = 3KAg(CN)_2 + Fe(OH)_3 + KOH \qquad (2)$$

что имеет место и при цианировании (недостаток красной кровяной соли, когда ионы железа (III) переходят в осадок гидроокиси). Окисляет серебро только красная кровяная соль, причём быстрее, чем при цианировании и сорбционном выщелачивании.

Красная кровяная соль выполняет роль переносчика трудно растворимого кислорода[45]:

$$4K_4[Fe(CN)_6] + O_2 + H_2O = \\ 3K[Fe(CN)_6] + Fe(OH)_3 + KOH, \qquad (3)$$

Золото ферроцианидов не образует, поэтому при цианировании накапливается, в отличие от серебра. В этой связи представляет интерес образование ферроцианида серебра при тонировании в присутствии закиси железа (II) (железоаммиачные квасцы)

$$3Ag + 4K_3[Fe(CN)_6] + 4NH_4Fe(SO_4)_2 = \quad (4)$$

$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + Ag_3[Fe(CN)_6] + 2(NH_4)_2SO_4 + 6K_2SO_4$:

$3Ag - 3e = 3Ag^+$;

$4K_3[Fe(CN)_6] = 12K^+ + 4[Fe(CN)_6]^{3-}$:

$3[Fe(CN)_6]^{3-} + 3e = 4[Fe(CN)_6]^{4-}$;

$4NH_4Fe(SO_4)_2 = 4NH_4^+ + 4Fe^{3-} + 8SO_4^{2-}$;

$4NH_4^+ + 2SO_4^{2-} = \underline{2(NH_4)_2SO_4}$;

$12K^+ + 6SO_4^{2-} = \underline{6K_2SO_4}$;

$4Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{4-} = \underline{Fe_4[Fe(CN)_6]_3}$;

$3Ag^+ + [Fe(CN)_6]^{3-} = \underline{Ag_3[Fe(CN)_6]}$.

Образуется турнбуллевая синь, ферроцианид серебра, раствор сернокислого аммония и сульфата калия.

Экскурс в старую фотографию оказался неожиданно стоящим. Есть два вида ферроцианидов серебра [46]:

- ферроцианид в ячейке гексацианоферрата железа (II) дикалия $K_2Fe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$

$$4Ag + K_2Fe[Fe(CN)_6] = Ag_4[Fe(CN)_6]\downarrow + 2K^+ + Fe^{2+} \quad (5)$$

- ферроцианид в ячейке берлинской зелени

$$3Ag^+ + Fe^{III}[Fe(CN)_6] = Ag_3[Fe(CN)_6] + Fe^{3+} \quad (6)$$

В первой ячейке $2Ag^+$ замещают $2K^+$, $2Ag^+$ замещают Fe^{2+} во второй ячейке - ион Fe^{3+}. Первый вид ферроцианида серебра образуется в нейтральной среде, второй - в кислой среде, по-видимому, при кислотной обработке смолы в отделении десорбции. $Ag_3[Fe(CN)_6]$ менее растворим (прочнее решётка).

Аналогично добавке железоаммиачных квасцов действует добавка азотнокислого свинца:

$$4Ag + 4K_3[Fe(CN)_6] + 2Pb(NO_3)_2 = \quad (7)$$
$$= 2Ag_2Pb[Fe(CN)_6] + 4KNO_3 + 2K_4[Fe(CN)_6]$$

Ферроцианид меди при тоннировании медным купоросом образуется в две стадии: сначала образуется жёлтая кровяная соль [47]

$$4Ag + 4K_3[Fe(CN)_6] = 3K_4[Fe(CN)_6] + Ag_4[Fe(CN)_6]$$

затем нормальный ферроцианид меди (II):

$$4K_3[Fe(CN)_6] + 6CuSO_4 = 3Cu_2[Fe(CN)_6] + 6K_2SO_4$$

$$4Ag + 4K_3[Fe(CN)_6] + 6CuSO_4 = \quad (8)$$
$$= Ag_4[Fe(CN)_6] + 3Cu_2[Fe(CN)_6] + 6K_2SO_4$$

Ещё один вывод "в корзинку" теории сорбционного выщелачивания: серебро и медь образуют ферроцианиды совместно!

Продолжительность выщелачивания красной кровяной солью также 10-15 мин. Растворимость ферроцианида меди примерно равна 10^{-6} моля/л.

Меди в руде всегда больше чем серебра. При "недостатке" образуются смешанные ферроцианиды калия и меди $K_2Cu[Fe(CN)_6]$.

Никель в форме хлорида совместно с серебром также образует ферроцианиды [48]:

$$4Ag + 6NiCl_2 + 4K_3[Fe(CN)_6] = \quad (9)$$
$$= Ag_4[Fe(CN)_6] + 3Ni_2[Fe(CN)_6] + 12KCl$$

Ферроцианид никеля (II) в щелочной среде можно растворить в диметилглиоксиме $4C_4H_8N_2O_2$:

$$Ni_2[Fe(CN)_6] + 4C_4H_8N_2O_2 + 4NaOH =$$
$$(10)$$
$$2(C_4H_8N_2O_2NiC_4H_8N_2O_2) + Na_2[Fe(CN)_6] + 4H_2O$$

Железистосинеродистый натрий растворяется при промывке. Очистка ферроцианида серебра от никеля продолжается всего 2 - 3 мин.

Также совместно с серебром образуется ферроцианид кадмия:

$$4Ag + 6CdCl_2 + 4K_3[Fe(CN)_6] = \quad (11)$$
$$= Ag_4[Fe(CN)_6] + 3Cd_2[Fe(CN)_6] + 12KCl$$

Железосинеродистое серебро можно растворить в тиосульфате натрия.

В заключение напрашивается ещё одна тема магистерской и кандидатской диссертаций - "Новый способ очистки насыщенной смолы от примесей цветных металлов" (ферроцианидный вариант);

- примеси - ферроцианиды железа, меди, никеля, кадмия, свинца;

- смесь серебра и указанных цветных металлов в ферроцианиде натрия обрабатывается раствором красной кровяной смеси;
- смесь ферроцианидов обрабатывается селективными растворителями;
- очерёдность выщелачивания ведётся по принципу - меньшее из большего;
- последним выщелачивается ферроцианид серебра - в растворе тисульфата.

Естественно, селективные растворители засекречены.

13. ИОННООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА ФЕРРОЦИАНИДОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И ЖЕЛЕЗА [8].

Впервые возможность ионного обмена в ферроцианидных системах высказана советским учёным Тананаевым И.В. ещё в 1935 г. [49]. Тогда же введено понятие о «ёмкости» данной ферроцианидной системы по отношению к ионам щелочного металла. «Емкостью» назвали количество ионов щелочного металла, которое может войти в состав двойного ферроцианида.

Принципиально это осуществляется прибавлением к водной суспензии простого ферроцианида тяжёлого металла (например, $Me'_2[Fe(CN)_6]$, где Me' двухвалентный металл никель, кобальт, медь, кадмий и др.), раствора $Me"_4[Fe(CN)_6]$ (где Me" литий, натрий, калий, рубидий, цезий, таллий) до появления в растворе иона $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Перешедшее в осадок учетверённое количество молей $Me"_4[Fe(CN)_6]$ составит теоретическую "ёмкость" данной системы (осадка) по отношению к ионам Me^+.

Обычно это осуществлялось потенциометрическим титрованием растворимой соли данного металла в присутствии различных количеств $MeCl_2$, $MeSO_4$ и др. с помощью $Me"_4[Fe(CN)_6]$. Если при титровании последним раствором солей Me'^{++} точка эквивалентности соответствовала $Me'_2[Fe(CN)_6]$, то при повторном титровании в присутствии различных количеств M", точка эквивалентности смещалась в сторону увеличения объема $Me"_4[Fe(CN)_6]$. Максимальное значение этого увеличения по прибавлению большего избытка соли $Me"^+$ и составляло ёмкость (рис. 11) [50].

Тананаевым И.В. ещё в 1957 г. установлено, что реакции обмена катионов внешней сферы ферроцианидов протекают в твёрдой фазе без перехода

ионов $[Fe(CN)_6]^{4-}$ в раствор, благодаря чему ферроцианиды являются неорганическими прототипами ионообменных смол.

Тананаев И.В. также установил, что смешанные ферроцианиды фигурируют как ионообменники, в связи с чем методика разделения щелочных металлов может быть построена на принципе колоночной хроматографии. Кроме того, на смешанных ферроцианидах Fe(III) показано, что при избытке $Me"_4[Fe(CN)_6]$ (K^+, Rb^+, Cd^+) могут образовываться продукты с большим количеством этих солей.

"Молекулярно" сорбированный избыток $Me"_4[Fe(CN)_6]$ может быть легко удалён, например, промывкой водой. Из щелочных металлов только цезий обладает максимальной склонностью вытеснять часть тяжёлых цветных металлов из ферроцианидных решёток.

Сорбционные свойства ферроцианидов цветных металлов железа приведены в табл. 15. По некоторым показателям ферроцианиды превосходят органические иониты. Ферроцианид меди при избытке солей меди, является одновременно и катионитом, и анионитом 2.

Не образуют коллоидных растворов гранулы ферроцианидов, полученные путём замораживания и последующего оттаивания осадка вместе с раствором [51, 52]. Процесс приготовления ионитов прост сливают растворы соли тяжёлых металлов и ферроцианида щелочного металла, осадок отфильтровывают, промывают, высушивают, измельчают, отсеивают нужную фракцию. Количество сорбированных цветных металлов в ферроцианидах меньше расчётного: металлы сорбируются на поверхности ионитов, как, по-видимому, и на поверхности смолы.

Ионообменные ферроцианиды цветных металлов и железа по сравнению с ионообменными смолами довольно инертны к воздействию радиации и сильных

кислот (за исключением ферроцианида кобальта) и значительно менее стойки к щелочам.

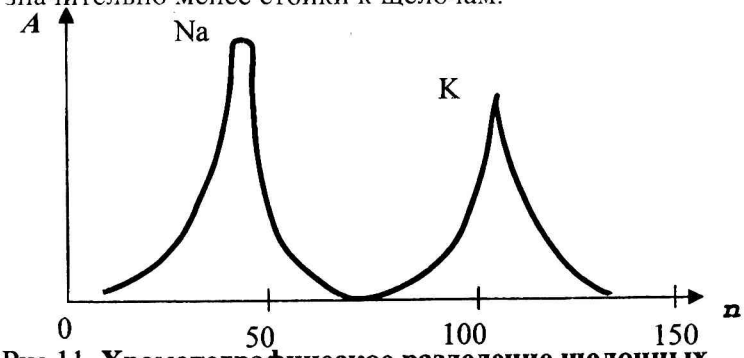


Рис.11. **Хроматографическое разделение щелочных металлов, ёмкость колонки 0,3г ферроцианида цинка: А – относительная концентрация, n – число капель**

В сорбционном выщелачивании золота ферроцианиды цветных металлов не противостоят ионообменным смолам, а дополняют друг друга: в процессе сорбции смолы механически истираются, в то время как параллельно протекает синтез ферроцианидов. В ходе синтеза образуется кристаллическая решётка, в которую входят атомы цветных металлов (например, меди (II)(рис.12)) [8]. Крупность ячейки 10 А (ангстрем).

Образование ячеек ферроцианидов цветных металлов (II) происходит в две стадии:

- образование растворимого смешанного ферроцианида $K_2Cu\,[Fe(CN)_6]$;
- окисление половины атомов $Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++}$ и формирование трудно растворимых частиц простого ферроцианида меди.

С этого момента прекращается сорбция ферроцианидов. При флотации частицы ферроцианидов смываются с поверхности частиц. Поверхность смолы очищается, выход к каналам открывается, смола донасыщается золотом и серебром.

Таблица 15

Краткие сведения о получении, устойчивости и ионообменной ёмкости ферроцианидов цветных металлов и железа

Металл	Формула ионообменника	Температура сушки, ^0C	Химическая устойчивость	Ионообменная ёмкость, мг-экв/г	
				В статических условиях	В колонке
Zn	$Zn_2[Fe(CN)_6]$	110		6,1	3,9
Co	$Co_2[Fe(CN)_6]$	125-140		4,6	
Co	Смесь $Co_2[Fe(CN)_6]$ $K_2Co[Fe(CN)_6]$ с включением $K_4[Fe(CN)_6]$ $K:Co:Fe(CN)_6 = 1,6:1,4:1,0$	115	Устойчива в кислых и щелочных средах	0,5 в кислой и щелочной среде, 0,3 в нейтральной среде	
Ni	Двойной ферроцианид никеля и калия на носителе (цемент) и без него	60		1	
Ni	$Ni_2[Fe(CN)_6]$	80-100		5,8	
Cu	$Cu_2[Fe(CN)_6]$	110		4,5	1,9
Cu	$Cu_2[Fe(CN)_6]$ $K_2Cu[Fe(CN)_6]$ и их смеси	комнатная	Устойчив к жёсткому излучению	0,4-3,0 по Ca 0,1-0,4 по Na, K, Cu	
Fe (III)	$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$	80-100	3,6		
Cd	$Cd_2[Fe(CN)_6]\cdot 7H_2O$	комнатная			0,75

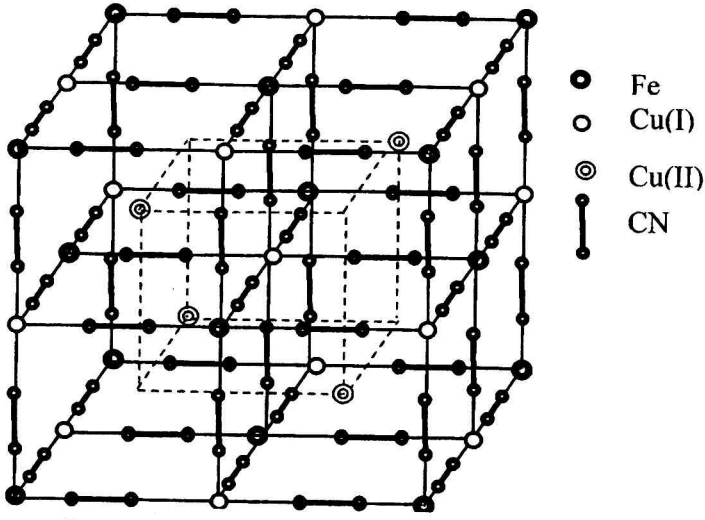


Рис.12. **Структура ячейки $Cu_2[Fe(CN)_6]$**

14. ОТМЫВКА ИЛОВ В НАГРУЖЕННОЙ СМОЛЕ.

В схеме перечистки нагруженной смолы (рис.13) содержание смолы не более 95 %. Остальное - илы, щепа, резиновая крошка. На предприятиях (ЗИФ) предварительная доводка нагруженной смолы проводится путём тщательной промывки водой смолы в высокой регенерационной колонке в восходящем потоке свежей воды.

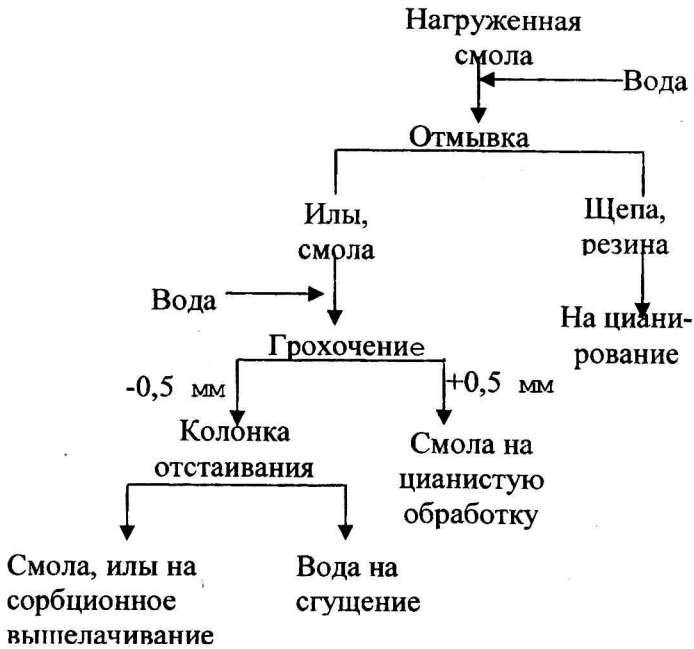


Рис.13. **Схема доочистки нагруженной смолы от илов, щепы и резины**

Вода подаётся из водопровода или напорной башни, последнее предпочтительнее: водопроводная вода подаётся под давлением, часто поднимается смола. Отмывку ведут три-четыре часа в количестве 2-3 объёмов воды на 1 объём смолы. Лучше промывать горячей водой

(в будущем отмывка флотореагентов). Илы с остатками смолы выносятся потоком воды вверх, более тяжёлые набухшая щепа и крошки резины сбрасываются в дренаж, откуда откачиваются в отделение сорбции, на цианирование.

Поднятая смола (в основном, мелкие фракции и илы) подаются на барабанный грохот -0,5 мм, где смола отмывается от илов технической водой.

Смола класса +0,5 мм поступает в колонку отмывки. Промводы, илы и смола класса -0,5 мм сбрасываются в дренаж, из которого откачиваются на цианирование. В классе -0,5 мм концентрируются фрагменты смолы. Фрагменты смолы не обогащаются, в частности, не флотируются.

Разделённые смола и илы в действующей схеме узла выдачи смолы (УВС) подаются на регенерацию. Регенерация осуществляется за счёт потерь насыщенной смолы. Не решается проблема отделения илов от смолы крепкими растворами (4-5%) цианида. Гексацианоферраты железа (II) и меди растворяются:

$$\overline{R_4 - Fe(CN)_6} + 4NaCN = \overline{4R - CN} + Na_4[Fe(CN)_6] \quad (1)$$

при десорбции смолы

$$\overline{R_2 - Cu(CN)_4} + 2NaCN = \overline{2R - CN} + Na_2Cu(CN)_6 \quad (2)$$

Снимается только 80 % меди и 50-60 % железа, о чём говорилось ранее (раздел 8). Продолжительность цианистой обработки очень велика - 30-36 часов при расходе 5 объёмов элюата на 1 объём смолы - на порядок выше, чем при водной отмывки смолы от илов.

Первые илы (водные) - крупные, вторые (цианистые) - коллоидные, переходящие в крупные. Надо полагать, и те, и другие имеют одну природу - ферроцианидную. Первые илы представляют кубики гранецентрированной кристаллической решётки.

Кроме того, при цианистой обработке вымывается из нагруженной смолы до 15 % золота и 40-50 % серебра, что нежелательно. Увеличиваются потери драгметаллов в

незавершенном производстве с крепкими цианистыми растворами, направляемыми в процесс цианирования:

$$\overline{R - Ag(CN)_6} + NaCN = \overline{2R - CN} + NaAg(CN)_2 \quad (3)$$

$$\overline{R - Au(CN)_6} + NaCN = \overline{2R - CN} + NaAu(CN)_2 . \quad (4)$$

В свете сказанного, для устранения потерь смолы при десорбции целесообразно отмывку и цианистую обработку заменить флотацией, рекомендуемой при флотации смолы в щепе. При флотации смолы и илов происходит укрепление коллоидных ферроцианидов, несущих зёрна смолы (рис.14)

Хвосты флотации илов в смоле и в щепе направляются на микропаннирование: обогащение по форме является единственным способом доизвлечения смолы.

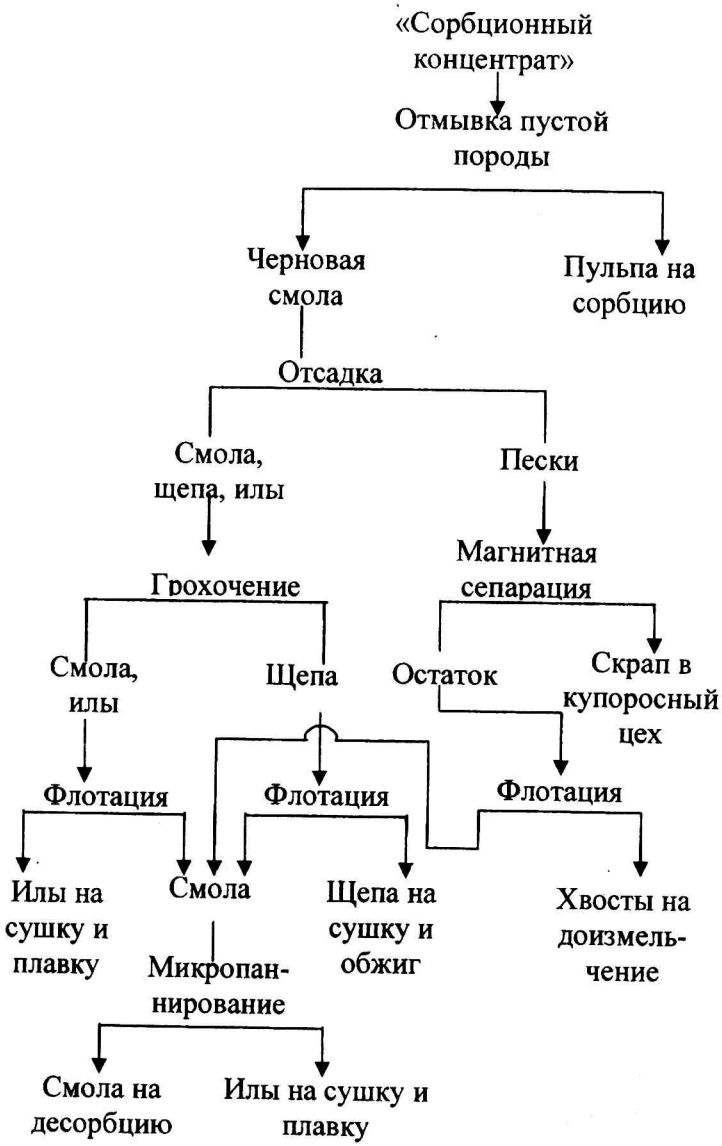


Рис.14. **Рекомендуемая схема узла выдачи смолы**

15. СОРБЦИОННОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ЗОЛОТА

Мелкие частицы золота Au в руде в самородном состоянии, имеют доступ к поверхности растворённого кислорода $O_{2(р)}$, щёлочи OH^- и цианида CN. Доступ продукта цианистого комплекса $Au(CN)_2^-$ в жидкую фазу пульпы [53]

$$2Au + 4CN^- - 2e = 2Au(CN)_2^- \qquad -25{,}044 \qquad (1)$$

$$H_2O + \frac{1}{2}O_{2(г)} + 2e = 2OH^- \qquad -18{,}5 \qquad (2)$$

$$\frac{1}{2}O_{(р)} = \frac{1}{2}O_{(г)} \qquad -1{,}972 \qquad (3)$$

$$2Au + 4CN^- + \frac{1}{2}O_{(р)} + H_2O = 2Au(CN)_2^- + 2OH^- \qquad -45{,}516 \qquad (4)$$

Энергия свободного указанного комплекса золота

$$Au - e + 2CN = Au(CN)_2^- \quad \Delta G = -12{,}522 \text{ ккал} \qquad (5)$$

Стандартный потенциал реакции E^o

$$E^o = \frac{\Delta G^o}{nF}; \qquad (6)$$

где F - число Фарадея 23,06 ккал в 2 экв.;

n – число участвующих электронов.

$$E^o = \frac{12{,}522}{1 \cdot 23{,}06} = -0{,}543 \text{ В} \qquad (7)$$

Свободная энергия растворимого кислорода

$$O_{2(р)} + 2H_2O + 4e = 4OH^- \qquad (8)$$

$$\Delta G_{O_2} = 4\Delta G_{OH} - 2\Delta G_{H_2O} = -150{,}38 - 113{,}38 = -37{,}0 \text{ ккал}$$

Константа равновесия реакции

$$\Delta G_{раекции} = -1{,}364 \cdot \lg K \qquad (9)$$

$$\lg K = \frac{\Delta G}{-1{,}364} = \frac{-45{,}516}{-1{,}364} = 33{,}37 \qquad K^o = 2{,}6 \cdot 10^{33}$$

$$K = \frac{[Au(CN)_2^-]^2[OH^-]^2}{[CN^-]^4 P_{O_2(р)}^{1/2}[H_2O]} \qquad (10)$$

Активность воды [H_2O] равна единице

$$K = \frac{\overline{[R - Au(CN)_2^-]}^2 [OH^-]^2}{P_{O_2(p)}^{1/2} \cdot [CN^-]^4} = 2{,}6 \cdot 10^{33}. \qquad (11)$$

В реальных условиях равновесные концентрации: кислорода $2{,}6 \cdot 10^{-4}$, золотого комплекса $1 \cdot 10^{-5}$, щёлочи 10^{-2}, цианида $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л [53].

Введение в пульпу анионита АМ-2Б кроме сорбции цианистого комплекса золота предотвращает сорбцию комплекса частицами пустой породы

$$2Au + 4CN^- + H_2O + O_{2\,(P)} = \overline{2Au(CN)_2^-}^{\text{анионит}} + 2OH^-$$

$$\overline{R - OH} + Au(CN)_2^- = \overline{R - Au(CN)_2^-} + OH^-.$$

Поэтому активность [$2Au(CN)_2^-$] также равна единице. Перемещение зёрен смолы в сорбционном выщелачивании производится сжатым воздухом, в связи с чем $P_{O_2}^{1/2}$ принимаем равным 1,0 атм, активность [H_2O] = 1.

Потенциал сорбционного выщелачивания Eh описывается уравнением

$$Eh = E^\circ + \frac{0{,}59}{n} \cdot \lg \frac{[OH^-]^2}{[CN^-]^4} \qquad (13)$$

$$Eh = -0{,}543 + \frac{0{,}59}{2} \cdot \lg[OH^-]^2 - \frac{0{,}59}{2} \cdot \lg[CN^-]^4$$

$$Eh = -0{,}543 + 0{,}59 \lg[OH^-] - 1{,}18 \lg[CN^-]$$

$$7 \cdot \lg[OH^-] = 14 - 7 \cdot \lg[H^+]$$

$$\lg[OH^-] = \frac{14}{7} - \lg[H^+] = 2 + pH$$

$$Eh = -0{,}543 + 1{,}18 - 1{,}18 \cdot \lg[CN^-] + 0{,}59 \cdot pH$$

$$Eh = 0{,}637 - 1{,}18 \cdot \lg[CN^-]^3 + 0{,}59pH$$

$$Eh = 0{,}637 - 0{,}002 + 0{,}59pH$$

$$Eh = 0{,}635 + 0{,}59pH.$$

---

[3] Концентрация цианида принять [CN]=$2 \cdot 10^{-3}$ моль/л

16. ЖЕЛЕЗНОКУПОРОСНОЕ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ЦИАНИСТЫХ ХВОСТОВ

Железокупоросное обезвреживание цианистых хвостов (ЗИФ) представляет экономический интерес: железный купорос, полученный из отходов золотоизвлекательных фабрик (продукт магнитной сепарации песков обогащения нагруженной смолы путем отсадки) дёшев, да ещё является богатым золотосодержащим концентратом.

К сожалению, среди металлургов по золоту железный купорос в обезвреживании не даёт предельно допустимых концентраций (ПДК) для водоёмов (табл.16).

Таблица 16

ПДК вредных веществ в водоёмах по нормам Госсантехнадзора, мг/л

Вещества	Хозяйственно-питьевые водоёмы	Рыбо-хозяйственные водоёмы
Цианиды	0,1	0,05
Роданиды	0,1	-
Тиокарбамид	0,03	-
Мышьяк	0,05	0,01
Ртуть	0,05	0,001
Свинец	0,1	0,1
Медь	1,0	0,005
Кадмий	0,01	0,01
Никель	од	0,01
Цинк	1,0	0,005
Железо	0,6	0,005
Хлор	-	-
Сосновое масло	-	0,1
Ксантогенаты	0,001	-

Таблица 17

Химический состав стоков ЗИФ (до обезвреживания), мг/л

Стоки золотоизвлекательных фабрик				Стоки комбинированных флотационно-цианистых процессов
Вредные компоненты	Распульпованный фильтрационный кек	Обеззолоченный раствор	Хвосты процессов сорбции	
pH	8-11,5	10-12	10-22	9,5-11,0
Цианиды	32-92	200-260	90-570	13-145
Роданиды	13-27	26,3	10-429	60-252
Хлориды	100-120	нет	170-530	192-280
Сульфаты	38,7-130	нет	97-2695	I08-I5I
Железо	3,0	6,0	0,01-5,2	0,1-0,8
Медь	1,1-4,1	6,0	0,87-49,0	0,04-49
Свинец	6,52-52,2	167	-	0,1-1,5
Цинк	14,4-30	100-186	0,9-20	2,0-28
Мышьяк	1,5-3,7	0,1-2,4	1,5-40	0,8-3,1
Ксантогенаты	нет	нет	нет	0,15-27
Сосновое масло	-	-	-	5-12

По опытным данным [2], расход железного купороса для перевода простых и комплексных цианидов меди $[Cu(CN)_3]^{2-}$ и цинка $[Zn_2(CN)_4]^{2-}$, доминирующих в цианистой пульпе, в цианистые комплексы железа (III) и (II) составляет не менее 4 г на 1 г последних. Продолжительность обработки цианистой пульпы не менее 2 ч. За 5 мин до конца обработки в пульпу добавляют известковое молоко до pH = 8-10 для соосаждения образующихся простых цианидов железа и меди с гидроокисью железа(III).

Во всех случаях обезвреживания железным купоросом не удается достичь необходимых ПДК (табл. 17). Кроме того, не ликвидируется угроза появления растворимых комплексов при длительном хранении обезвреженной пульпы в хвостохранилищах, особенно в странах с жарким климатом, где высыхают водоёмы.

Кстати, ПДК в хвостохранилищах не достигается и обезвреживанием другими методами: хлорной известью, жидким хлором и др. При обезвреживании жидким хлором вместо цианидов сточные воды заражаются не менее ядовитым хлором.

Критика железокупоросного обезвреживания не обоснована. Наоборот, это - самый совершенный метод, так как $FeSO_4$ не ядовит.

В соответствии с природой цианообразования в хвостохранилищах ЗИФ образуется нетоксичная берлинская лазурь (рис.10), двухвалентное железо превращается в трёхвалентное под влиянием кислорода воздуха; трёхвалентное железо в щелочной среде переходит в гидроксильную форму. Другое дело - поддержание щёлочности в отвальных хвостах.

При добавке железного купороса $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ в цианистый раствор, после цианирования и сорбции, сначала образуются растворимые ферроцианиды щелочных и щелочноземельных металлов:

$$FeSO_4 + 6NaCN = Na_4[Fe(CN)_6] + Na_2SO_4, \quad (1)$$

которые при избытке купороса переходят в малорастворимый смешанный ферроцианид железа и натрия

$$Na_4[Fe(CN)_6] + FeSO_4 = Na_2Fe[Fe(CN)_6] + Na_2SO_4 \quad (2)$$

Далее наступает стадия окисления железа и образования растворимой берлинской лазури $NaFe^{III}[Fe(CN)_6]$:

$$\frac{1}{4}O_2 + e + \frac{1}{2}H_2O = OH^-$$

$$Na_2Fe[Fe(CN)_6] = NaFe[Fe(CN)_6]^- + Na^+$$

$$NaFe[Fe(CN)_6]^- = NaFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6] + e$$

$$Na^+ + OH^- = NaOH$$

$$Na_2Fe[Fe(CN)_6] + \frac{1}{4}O_2 + \frac{1}{2}H_2O = NaFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6] + NaOH \quad (3)$$

В растворимой берлинской лазури половина железа (III) и другая половина железа (II). Начинается образование кристаллической структуры ферроцианидов.

Завершается ферроцианирование и кристаллообразование получением нерастворимой берлинской лазури $Fe^{III}[Fe^{III}(CN)_6]$:

$$Na_2Fe^{III}[Fe^{II}(CN)_6] + ¼O_2 + ½H_2O = Fe^{III}[Fe^{III}(CN)_6] + NaOH \quad (4)$$

(рис.10).При подаче железного купороса в пульпу берлинской лазури образуется нерастворимая турунбулева соль $Fe_4^{III}[Fe(CN)_6]_3$:

$$[Fe_4^{III}(CN)_6]^{3-} + Fe^{2+} = Fe^{3+} + [Fe^{III}(CN)_6]^{4-}$$

$$4Fe^{3+} + 3[Fe^{II}(CN)_6]^{4-} = Fe_4^{II}[Fe(CN)_6]_3 \downarrow \quad (5)$$

На пять стадий ферро и феррицианирования 2 ч. явно недостаточно, как и оборудования для обезвреживания хлорной известью [2] (рис.15):

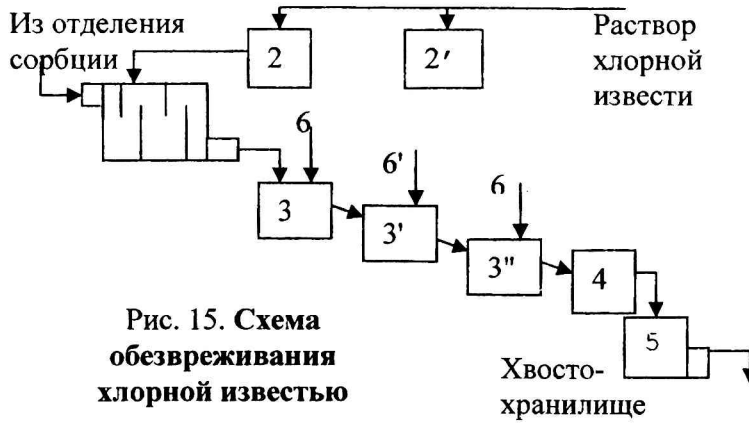


Рис. 15. Схема обезвреживания хлорной известью

Пульпа из отделения сорбции подаётся в смеситель ящичного типа 1 с перегородками (рис. 15). Раствор хлорной извести, которая смешивается с пульпой, подаётся из дозатора 2. Из смесителя пульпа самотёком подаётся в нижнюю часть контактного чана 3, в котором производится интенсивное перемешивание пульпы и хлорной извести. На выходе из этого контактного чана устанавливается цианомер 6" для определения концентрации цианида. Это первая ступень обезвреживания.

Далее пульпа самотёком поступает в контактный чан 3', куда подаётся известковое молоко из дозатора 2". Дозатор 2", контактный чан 3" и цианомер 6" составляют вторую ступень. Контактный чан 3 служит контрольным аппаратом, в котором цианомером 6" определяется содержание цианидов после обезвреживания. Обезвреженная пульпа проходит через автоматический пробоотборник 4 через хвостовой зумпф 5 в хвостохранилище по трубопроводу. Даже интуитивно чувствуется недостаточность оборудования: обезвреживание обрывается где-то на четвертой ступени.

Даже фекалии обезвреживаются сутками, в крупных сгустителях открытого типа. Ведь на некоторых

ЗИФ обеззолоченные кварцевые хвосты отправляются на строительство зданий, дорог и т.д.

На образование моля турнбулевой соли расходуется 7 молей железного купороса,

$$7 \cdot 277,8 = 1944,6 \text{ г.}$$

Моль турнбулевой соли содержит 18 групп CN^-

$$6 \cdot 3 = 18 \text{ или } 18 \cdot 26 = 468 \text{ г.}$$

Расход железного купороса составляет

$$19 \cdot 4,6 : 468 = 4,155 \text{ г/г цианида.}$$

Свободный ион цианида - основной потребитель железного купорос:

$$6 \cdot (12 + 14) = 156 \text{ г.}$$

$$2FeSO_4 \cdot 7H_2O = 2 \cdot 277,85 = 555,7 \text{ г.}$$

$$555,7 : 156 = 3,5 \text{ г}$$

Растворимость $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ при 25 ^0C в воде составляет $1,6 \cdot 10^{-6}$ моля/л или

$$55,85 \cdot 7 + 468 = 856,95 \text{ г.}$$

$$856,45 \cdot 1,6 \cdot 10^{-6} = 1371,12 \cdot 10^{-6} \text{ г/л} = 1,37 \text{ мг/л}$$

В том числе цианида:

$$468 : 856,95 = 0,596;$$

$$1,33 \cdot 0,596 = 0,82 \text{ мг/л}$$

ПДК цианида 0,1 мг/л [2]. Это почти норма. Остаток турунбулевой соли в растворе удаляется добавкой известкового молока:

$$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 = 4Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{4-} \quad (6)$$

$$4Fe^{3+} + 6Ca(OH)_2 = 4Fe(OH)_3 \downarrow + 6Ca^{++}$$

$$3[Fe(CN)_6]^{4-} + 6Ca^{++} = 3Ca_2[Fe(CN)_6]$$

$$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 6Ca^{++} = 4Fe(OH)_3 \downarrow + 3Ca_2[Fe(CN)_6]$$

Растворимость ферроцианида кальция снижается за счёт образования смешанного ферроцианида калия и кальция:

$$3Ca_2[Fe(CN)_6] + KOH = 3K_2Ca[Fe(CN)_6] + 3Ca(OH)_2 \quad (7)$$

Растворимость $K_2Ca[Fe(CN)_6]$ в воде при 25 ^0C составляет $2 \cdot 10^{-2}$ моля/л. Остаточное содержание смешанного ферроцианида кальция в растворе составляет

$$39{,}1 \cdot 2 + 40{,}0 + 55{,}85 + 20{,}6 = 270{,}05 \text{ г}$$

$$270{,}05 \cdot 2 \cdot 10^{-2} = 5{,}4 \text{ г/л}$$

Необходимо доизвлечь CN

$$0.82 - 0{,}1 = 0{,}72 \text{ мг/л} = 7{,}2 \cdot 10^{-4} \text{ г/л}$$

или $K_2Ca[Fe(CN)_6]$

1 моль	5,4 г.
X	$0{,}72 \cdot 10^{-4}$

$$X = \frac{0{,}72 \cdot 10^{-4}}{5{,}4} = 1.3 \cdot 10^{-5} \text{ моль},$$

в том числе калия 78,2:270,05=0,2896·100=28,96%, кальция 40:270,05·100=14,8%.

Таким образом, предельно допустимое содержание цианида в ферроцианидном обезвреживании достигается регулировкой гидроокисей калия и кальция.

Экологи запретили практикующее обезвреживание отвальных хвостов ЗИФ постепенным разложением осветлённых растворов в хвостохранилищах с выделение токсичной синильной кислоты

$$4[Fe(CN)_6]^{3-} + 12H_2O = 4Fe(OH)_3 \downarrow + 12HCN + 12CN^- : \quad (8)$$

Синильная кислота выделяется только в кислых растворах. При грамотном ведении ферроцианидного обезвреживания цианистых хвостов свободных анионов $[Fe(CN)_6]^{3-}$ и $[Fe(CN)_6]^{4-}$ нет. Они встроены в кристаллические структуры берлинской лазури и её родственных соединений.

В заключение заметим, что в образующейся берлинской зелени нет воды в отличие от других её родственных соединений, что особенно важно для сохранения берлинской зелени в хвостохранилищах.

В ячейке берлинской зелени отношение M':M" не равно 1:1 (M'=1+12=13, M"=8+6=14), т.е. малый избыток M". В турнбулевой сини, наоборот, недостаток CN (M'=4, M"=3). Формульная единица 4:3. Количество групп CN=24-6=18. 6 групп CN замещаются 6 молекулами H_2O, т.е. турнбулева синь имеет химическую формулу $Fe^{II}_4[Fe^{III}(CN)_6]_3 \cdot 6H_2O$.

Поэтому в хвостохранилище протекают обратные процессы:

$$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 = 4Fe^{+++} + 3[Fe(CN)_6]^{4-}$$

$$\frac{3}{2}O_{2(P)} + 3e + \frac{3}{2}H_2O = 3OH^-$$

$$3[Fe(CN)_6]^{4-} - 3e = 3[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$$

$$4Fe^{+++} + 12\,CN = 2[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$$

$$2Fe^{+++} + 12HCN = 2[Fe(CN)_6]^{3-} + 12H^+$$

$$3OH^- + 9OH^- + 12H^+ = 6H_2O$$

$$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + \frac{3}{2}O_{2(P)} + \frac{3}{2}H_2O + 12CN^- +$$

$$+ 12HCN = 7[Fe(CN)_6]^{3-} + \frac{3}{2}O_2 + \frac{9}{2}H_2O$$

$$7[Fe_4(CN)_6]_3^- = 28\,Fe[Fe(CN)_6]$$

17. НОВЫЙ ПОДХОД К ОБЕЗВРЕЖИВАНИЮ ОТВАЛЬНЫХ ХВОСТОВ ЗОЛОТОИЗВЛЕКАТЕЛЬНЫХ ФАБРИК

В процессах выщелачивания и сорбции золота из руд и концентратов расходуются следующие реагенты в количестве кг/т руды: цианистый натрий 0,2-1,5; каустическая сода 0,5-1,3; серная кислота 0,3-0,9; тиомочевина 0,2-0,5; негашеная известь 3,0-9,0; [2].

Наиболее токсичен цианистый натрий. Указанные реагенты взаимодействуют с компонентами руды, в результате чего образуются новые токсические соединения, содержащие цианид. На каждой ЗИФ в результате различных масштабов и сырья, выбирается свой метод обезвреживания.

Независимо от принятого метода, на всех ЗИФ имеется шесть групп цианистых соединений:

-образование соли железистосинеродной кислоты

$$3Fe(CN)_2 \rightarrow Fe_2[Fe(CN)_6]; \quad (1)$$

-образование ферроцианидов щелочных металлов

$$3[Fe(CN)_6]^{4-} + 4NaOH = Na_4[Fe(CN)_6] + 4OH^-; \quad (2)$$

-образование солей железосинеродистой кислоты цветных металлов: меди, цинка, никеля, кобальта, кадмия:

$$2Me(CN)_2 + [Fe(CN)_6]^{4-} = Me_2[Fe(CN)_6 \quad (3)$$

- образование берлинской зелени:

$$2Fe(OH)_2 + [Fe(CN)_6]^{4-} = Fe_2[Fe(CN)_6] + 4OH \quad (4)$$

-образование турнбулевой соли:

$$Fe_2 + \frac{1}{4}O_2 + \frac{1}{2}H_2O + Fe(CN)_6 = Fe_2^{II}[Fe^{III}(CN)_6] + 4OH \quad (5)$$

-образование нерастворимой берлинской лазури:

$$Fe_2^{II}[Fe^{III}(CN)_6]_3 + 2Fe^{III} = Fe_2^{III}[Fe^{III}(CN)_6] + Fe_2^{II} \quad (6)$$

-образование нерастворимой берлинской лазури:

$$Fe_2^{II}[Fe^{III}(CN)_6]_3 + \frac{1}{2}O_2 + H_2O = Fe_2^{III}[Fe^{III}(CN)_6] + 2OH^- \quad (7)$$

Предельно допустимые концентрации (ПДК)

вредных веществ Госсантехнадзора, мг/л приведён в табл.16, содержание вредных веществ в стоках ЗИФ – в табл.17 [2].

Лимитирующей стадией образования нерастворимой берлинской лазури является образование трёхвалентного железа. Реакции окисления металлического железа в виде железного скрапа мельничных шаров в цианистых растворах протекают замедленно. Растворение золота и серебра протекает быстрее, где-то на 3-4-ой стадии. При недостатке кислорода на сорбции для ускорения приходится добавлять железный купорос $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. За 2 часа железнокупоросной обработки хвостов расходуется - на 1г цианидов 4 г железного купороса. Даже при добавке за известкового молока 5 минут до соосаждения коллоидов ферроцианидов, всё ещё далеко до необходимого ПДК.

Напрашивается железокупоросный способ обезвреживания. Действительно, это обычный метод обезвреживания на ЗИФ.

Пробовали его ускорить продувкой цианистой пульпы в хвостах в кислой среде:

$$CN^- + H^+ \rightarrow HCN, \qquad (8)$$

но требуется герметическая аппаратура, добавка серной кислоты, щелочи, удаление паров цианида перед выбросом газов. Обезвреживание газов сложнее обезвреживания пульпы.

Противоположно железокупоросному обезвреживанию цианистых хвостов обезвреживание хлором и его соединениями: железокупоросный метод основан на связывании цианида в трудно растворимое соединение (берлинская лазурь), хлорное обезвреживание – окисление цианида в нетоксичный цианат на стадии образования ферроцианидов. Цианат CNO разрушается в хвостохранилище уже при транспортировке.

Начнём с хлорной извести CaOCl, которая в воде диссоциирует

$$CaOCl_2 \rightarrow Ca^{2+} + OCl^- + Cl^- \quad (9)$$

Окисление цианида протекает по реакции:

$$CN^- + OCl^- \rightarrow CNO^- + Cl^- \quad (10)$$

Цианаты CNO либо гидролизуются

$$CNO^- + 2H_2O \rightarrow 2CO_3^{2-} + NH_4^+ \quad (11)$$

либо окисляются до элементарного азота и двуокиси углерода

$$2CNO^- + 2ClO^- + 2H^+ \rightarrow 2CO_2 + N_2 + 2HCl$$

Окисление цианатов должно протекать при pH = 10 - 11, чтобы не образовывался промежуточный продукт – хлорциан - газ с сильным запахом, вызывающим обильное слезоточение. В этом случае окисление протекает в две стадии:

а) $CN^- + OCl^- \rightarrow ClCN + 2OH^-$

б) $ClCN^- + 2OH^- \rightarrow CON + Cl^- + H_2O$

$$CN^- + OCl^- \rightarrow CON + Cl^- + H_2O \quad (12)$$

Как и следует, обезвреживание хлорной известью не только дорогое мероприятие (хлорная известь - дефицит), но и сложное. Преимущество хлоризвестковой очистки хвостов - окисление цианистых комплексов, например меди, образующихся при цианистой обработке в отделении десорбции,

$$2Cu(CN)_3^{2-} + 7CaOCl + 2OH^- + H_2O = 6CNO + 7Cl + 2Cu(OH)_2\downarrow, \quad (13)$$

цинка

$$Zn(CN)_3^{2-} + 4OCl^- + 2OH^- = 4CNO + 4Cl + Zn(OH)_2\downarrow, \quad (14)$$

других цветных металлов в руде.

Активной частью хлорной извести является гипохлорид-ион $CaOCl_2$ который называют "активным хлором". На старом золотоизвлекательном заводе в Чадаке введён в эксплуатацию цех по производству гипохлорида натрия, в быту - отбеливающее средство. Это единственное, что оставило после себя в памяти металлургов Узбекистана Узбекзолото.

При обезвреживании жидким хлором нужно иметь

в виду, что при растворении хлора в воде образуются соляная и хлорноватистая кислоты

$$Cl_2 + H_2O = HCl + HClO \quad (15)$$

Чтобы получить подокавское содержание цианида в хвостохранилище необходимо три раза подавать хлор или его соединения, поэтому хлорная очистка отвальных хвостов возможна только на малых ЗИФ.

Можно до бесконечности спорить, какой метод обезвреживания лучше. Ответ простой: на современных крупных ЗИФ, например на Навоийском комбинате, накапливаются магнитные фракции, содержащие до 10-15 г/т золота, цементирующееся в процессе цианирования и сорбции на мельничном железном скрапе. Золото дороже всего. При сульфатизационом выщелачивании магнитной фракции образуется железный купорос, из которого золото можно извлечь только путём цианирования.

Стоит вопрос - куда девать обеззолоченные кеки с железным купоросом? Доменщики не берут: шламы нужно спекать, а это дороговато по сравнению с железным ломом. Железный купорос тут как тут, ждёт использования "у себя дома". Железного купороса достаточно для обезвреживания и даже для продажи. Тут ничего не сделаешь.

Однако можно облегчить обезвреживание железным купоросом. Это, прежде всего, новый взгляд на процесс сорбции: при сорбционном выщелачивании есть два её вида:

- сорбция золота и серебра на ионообменных смолах, типа АМ-2Б;
- образование ферроцианидов серебра, цветных металлов и железа (II), которое ускоряется добавкой железного купороса. Так вот надо эти ферроцианиды убрать путём флотации, так называемых по старинке илами. Эти илы ферроцианиды. Торопится не стоит, продолжительность обезвреживания будет определяться степенью кристаллизации ферроцианидов.

18. СТЕПЕНЬ ГИДРОЛИЗА - КРИТЕРИЙ ПРОЦЕССА ЦИАНИРОВАНИЯ

Цианирование золота ведётся в растворах солей синильной (цианистоводородной) кислоты (Ц.к.) Ц.к. соли: $Ca(CN)_2$ (цианплав), KCN и NaCN. Ц.к. – токсичная, бесцветная, легко испаряющаяся жидкость. Температура кипения Ц.к. 26,7 ^{0}C смешивается с водой и многими органическими растворителями во всех отношениях.

Как ни странно, цианиды в свободном и связанном виде имеются во фруктах и ягодах (запах горного миндаля): в миндале (2,5-3,6%), в косточках персиков (2-3%), абрикосов и слив (1-1,8%), вишен и др.; в крови - в виде цианистого комплекса железа (красная и желтая кровяная соль).

Ц.к. - слабая, одноосновная кислота. Константа диссоциации $K_Д=7{,}2\cdot10^{-10}$.

В воде соли Ц.к. гидролизуются с образованием HCN и OH^-:

$$CN^- + H_2O = HCN + OH^- \quad (1)$$

Водные растворы солей Ц.к. всегда щелочные. Константа гидролиза цианистых солей:

$$K_Г = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]}. \quad (2)$$

Константа диссоциации Ц.к.

$$K_Д = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN^-]}. \quad (3)$$

Степень гидролиза, в виде критерия цианирования

$$\frac{[HCN]}{[CN^-]} = \frac{[H^+]}{K_Д}. \quad (4)$$

Подставим выражение (4) в уравнение (2):

$$K_Г = \frac{[H^+][OH^+]}{K_Д} = \frac{K}{K_Д}, \quad (5)$$

где K – константа ионизации воды, равная $1\cdot10^{-14}$.

Константа гидролиза $K_Г$ величина постоянная, как

и константы ионизации воды и синильной кислоты.

Степень гидролиза HCN/CN определяет концентрацию защитной щёлочи:

$$K_{Г} = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]}, \quad (6)$$

$$[OH^-] = K_{Г} \frac{[CN]}{[HCN]}. \quad (7)$$

Равновесная концентрация защитной щёлочи прямо пропорциональна концентрации цианида CN^- и обратно пропорциональна концентрации синильной кислоты, $K_Г$ - коэффициент пропорциональности. Концентрация аниона гидроксида растёт с концентрацией цианида (табл. 19) [40].

Константа гидролиза процесса цианирования равна

$$K_{Г} = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{1{,}25 \times 10^{-10}} = 1{,}4 \times 10^{-5}$$

Степень гидролиза процесса цианирования определяется концентрацией щёлочи:
при концентрации едкого натрия $1{,}25 \cdot 10^{-3}$

$$\frac{HCN}{CN^-} = \frac{1{,}4 \cdot 10^{-5}}{1{,}25 \cdot 10^{-3}} = 0{,}112\%;$$

при концентрации NaOH – $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ моли/л

$$\frac{HCN}{CN^-} = \frac{1{,}4 \cdot 10^{-5}}{2{,}5 \cdot 10^{-3}} = 0{,}56\%.$$

(табл. 18. столбцы 5 и 4 соответственно) концентрацией цианистого калия:

%	10^3 моль/л	%	10^3 моль/л
0,5	76,8	0,03	4,61
0,2	30,7	0,02	3,07
0,1	15,4	0,01	1,54
0,07	10,7	0,005	0,768
0,05	7,68		

(табл.18, столбцы 1 и 2 соответственно)

Степень гидролиза значительно увеличивается с уменьшением концентрации цианида (табл. 18, столбец 3).

При концентрациях цианида, применяемых на практике (табл. 18, столбец 2), степень гидролиза достигает значительных величин - от 1,3 до 12,6% (табл.18, столб. 3).

Расчетная концентрация щелочи при цианировании в воде составляет (моль/л):

Степень гидролиза	Концентрация щёлочи	Степень гидролиза	Концентрация щёлочи
1,3	$\frac{1,4\cdot10^{-5}}{1,3\cdot10^{-2}}=0,001$	5,4	$\frac{1,4\cdot10^{-5}}{5,4\cdot10^{-2}}=0,259$
2,1	$\frac{1,4\cdot10^{-5}}{2,1\cdot10^{-2}}=0,666$	6,5	$\frac{1,4\cdot10^{-5}}{6,5\cdot10^{-2}}=0,216$
3,0	$\frac{1,4\cdot10^{-5}}{3,0\cdot10^{-2}}=0,466$	9,1	$\frac{1,4\cdot10^{-5}}{9,1\cdot10^{-2}}=0,153$
3,6	$\frac{1,4\cdot10^{-5}}{3,6\cdot10^{-2}}=0,388$	12,6	$\frac{1,4\cdot10^{-5}}{12,6\cdot10^{-2}}=0,11$
4,2	$\frac{1,4\cdot10^{-5}}{4,2\cdot10^{-2}}=0,333$		

Степень гидролиза определяет оптимальный расход защитной щелочи (рис.15).

Таблица 18

Степень гидролиза растворов KCN [40]

Концентрация KCN		Степень гидролиза, %		
%	10^3,моль/л	в воде	в растворе NaOH концентрации %, (моль/л)	
			0,01 ($2,5 \cdot 10^{-3}$)	0,05 ($1,25 \cdot 10^{-2}$)
1	**2**	**3**	**4**	**5**
0,5	76,8	1,3	0,48	0,11
0,2	30,7	2,1	0,52	0,11
0,1	15,4	3,0	0,54	0,11
0,07	10,7	3,6	0,54	0,11
0,05	7,68	4,2	0,55	0,11
0,03	4,61	5,4	0,55	0,11
0,02	3,07	6,5	0,55	0,11
0,01	1,54	9,1	0,56	0,11
0,005	0,768	12,6	0,56	0,11

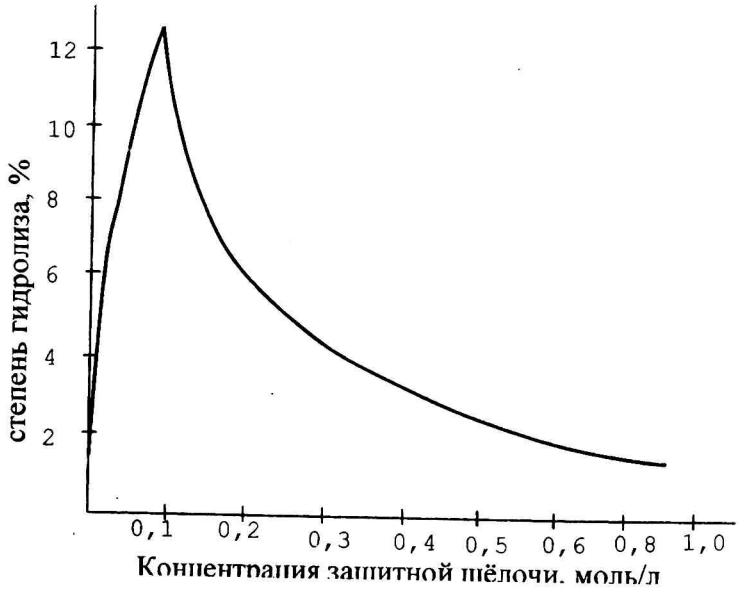


Рис.16. **Зависимость степени гидролиза от концентрации защитной щёлочи**

19. ФЕРРОЦИАНИДЫ ПРИ ОБЕЗВРЕЖИВАНИИ ЦИАНИСТЫХ ХВОСТОВ ЗИФ

Кроме благородных металлов, основным потребителем цианида является комплексообразователь Fe^{++} в виде железистоводородной кислоты $H_4Fe(CN)_6$ и её солей, известных ферроцианидов [34].

Первый комплексообразователь - железо (II), основной щелочная среда (цианирование и сорбция). Второй – железо (III) кислая среда (десорбция), дополнительный.

Железосинеродистая кислота, выделяется среди других комплексных гексацианистых кислот (табл. 19) при цианировании, обезвреживании отвальных хвостов. Её соли - основные потребители.

Таблица 19

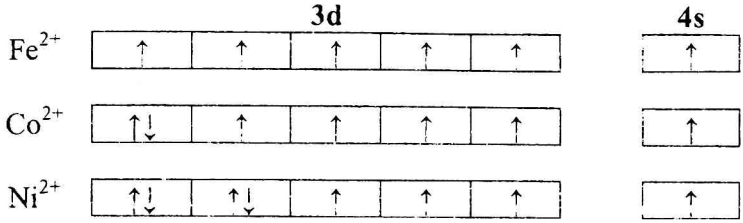
Комплексные цианистые кислоты и свойства их солей

Комплекс-сообразователь	Кислота	Свойства кислоты и её солей
Cr^{2+}	$H_4[Cr(CN)_6]$	Кислота не получена, соли легко окисляются
Mn^{2+}	$H_4[Mn(CN)_6]$	Кислота и её соли легко окисляются
Co^{2+}	$H_4[Co(CN)_6]$	Кислота малоустойчива, соли, легко окислятся
Fe^{2+}	$H_4[Fe(CN)_6]$	На воздухе медленно окисляется, соли устойчивы
Cr^{3+}	$H_3[Cr(CN)_6]$	Кислота и её соли устойчивы
Mn^{3+}	$H_3[Mn(CN)_6]$	Кислота не получена, соли малоустойчивы
Fe^{3+}	$H_3[Fe(CN)_6]$	Кислота и её соли устойчивы
Co^{3+}	$H_3[Co(CN)_6]$	Кислота и её соли устойчивы

Это легко объясняется: при близких ионных радиусах элементов в группе железа (Fe^{2+} 0,83 А; Co^{2+} 0,82 А и Ni 0,78 А) распределение электронов по ячейкам 3d и 4s различно табл. 20.

Таблица 20

Распределение электронов в элементах группы железа (II) таблицы Менделеева



У иона Fe^{+} имеется шесть не спаренных электронов в шести ячейках. У Co^{+} имеется только пять холостых электронов, а у Ni^{2+} - всего четыре. Различие в размерах донных радиусов отражается на силе образующихся гексациановых кислот. Так у меньшего по размерам иона Fe^{3+} (0,67 А), все три водорода в $H_3[Fe(CN)_6]$ диссоциируют как у HCl. У $H_4[Fe(CN)_6]$ диссоциируют только два водородных иона. Константы диссоциации $K_3=2{,}7\cdot10^{-3}$, $K_4=4{,}5\cdot10^{-5}$ [38], что обличает наличие в растворах ионов $H_2[Fe(CN)_6]^{2-}$. Железосинеродистая кислота по силе находится между соляной и серной кислотами.

Четырёхосновность $H_4[Fe(CN)_6]$ объясняет способность образовывать кислые и смешанные соли (ферроцианиды) путём обменного разложения её солей.

В свободном состоянии $H_4[Fe(CN)_6]$ - белый мелкокристаллический порошок, после вакуумной сушки или подогрева до 50°С. Растворимость в воде 150 г/л при 14 °С.

При обезвреживании цианистых хвостов железным купоросом цианид связывается в нерастворимые простой цианид

$$FeSO_4 + NaCN = Fe(CN)_2 + Na_2SO_4 \quad (1)$$

и нетоксичный комплексный анионит $Fe(CN)_6^{4-}$.

Для его коагуляции добавляется известковое молоко

$$Fe(CN)_6^{4-} + 2Ca(OH)_2 = Ca_2[Fe(CN)_6] \quad (2)$$

Преимущество железокупоросного обезвреживания - отход процесса цианирования, недостаток - неполное разложение токсичного медного цианистого комплекса меди:

$$Cu(CN)_6^{2-} + Fe^{2+} = CuCN + Fe(CN)_2 \quad (3)$$

и окисление аниона $Fe(CN)_6^{4-}$ кислорода воздуха до феррицианидного аниона $Fe(CN)_6^{3-}$:

$$4Fe(CN)_6^{3-} + 0_2 + 2H_2O = 4Fe(CN)_6^{4-} + 4OH^-, \quad (4)$$

который гидролизуется на токсичную синильную кислоту и цианид:

$$4Fe(CN)_6^{3-} + 12H_2O = 4Fe(OH)_3 + 12HCN + 12CN^- \quad (5)$$

При обезвреживании цианистых растворов в лабораторных условиях пульпа подкисляется до pH = $4{,}5 \cdot 10^{-5}$ для выделения железистосинеродистой кислоты

$$Na_4Fe(CN)_6 + 2H_2SO_4 = H_4[Fe(CN)_6] + 2Na_2SO_4 \quad (6)$$

методом ионного обмена [34]. В качестве катионита использовалась смола вофатит, при обработке которой растворами ферроцианида замещается на последние ионы водорода. При комнатной температуре сорбция заканчивалась через 15 мин. При использовании в качестве катионита смолы КУ-2 выход $H_4[Fe(CN)_6]$ тем меньше, чем больше концентрация ферроцианида и скорость пропускания раствора. Выход $H_4[Fe(CN)_6]$ зависит также от природы катиона в ферроцианиде и возрастает в ряду $NH^+ < Na^+, K^+ < Ca^+$.

Хвосты после железнокупоросной очистки следует «дообезвреживать» способом ионной флотации методом флотоэкстракции. Ион ферроцианида легко флотируется

благодаря четырёхвалентному отрицательному заряду. Более того, после концентрирования железо легко переводится из сублатной соли в форму простого двухвалентного иона Fe^{2+}.

Сублат-солью называется собиратель, используемый в ионной флотации, соль длинно-цепочного амина, например солянокислый лауриламин $C_{12}H_{25}$-H_3Cl, а извлекательный ион - анион $Fe(CN)_6^{4-}$. Число ионов собирателя, необходимого для флотации, точно определяется числом зарядов дотируемого аниона. Ион ферроцианида, несущий четыре отрицательного заряда, требует четырёх однозарядных ионов катионного собирателя.

Собиратель фактически флотирует гель и его требуемое количество снижается до уровня, характерного для минеральной флотации.

При pH = 6 для флотации 1 моля меди требуется только 0,01 моля собирателя. Таким образом, существует pH, при котором достигается максимальная эффективность флотации некоторых: ионов. Используя эти pH, можно достичь селективной флотации [8].

"Дообезвреживание" хвостов после железокупсросной обработки дополняется возможностью доизвлечения металлов в группе благородных металлов. Добропрочная медь по своим флотационным характеристикам отличается от серебра и золота. Обычная валентность меди - 2, тогда как серебро и золото - одновалентные. Благодаря двойному заряду своего иона медь даёт легкообрабатываемую пленку. Её можно дотировать в виде катиона с применением в качестве собирателя жирных сульфакислот.

Серебро и золото вследствие одного заряда их анионов не образуют легкообрабатываемых плёнок. Наиболее благоприятная форма нахождения этих элементов в растворе - анионные комплексные соединения - цианиды серебра и золота и комплексные тиосульфаты

для серебра. Все они способны флотировать, но все трудности, которые присущи флотации органических ионов, встречаются и здесь.

Чтобы получить 100 % извлечение ферроцианида требуется около 5 эквивалентов поверхностно-активного вещества вместо 4, то есть 25 % избыточного количества: мыло является техническим продуктом и поэтому некоторая часть его не участвует во флотации.

Ионная флотация обезвреженных цианистых хвостов после сорбционного цианирования требует отдельного рассмотрения на уровне кандидатской диссертации или специальной брошюры.

20. ДИАГРАММА ПУРБЕ СОРБЦИОННОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЗОЛОТА В ПУЛЬПЕ [54]

Диаграмма Пурбе - графическое изображение гидрометаллургических процессов в координатах E_h (энергетика) – pH (кислотность) на поле устойчивости водных растворов реагентов [55].

В нашем случае - на поле устойчивости цианистых щелочных растворов. Компоненты реакций сорбционного выщелачивания на поле устойчивости цианистых растворов (водных) занимают свои участки на общем поле реакций. Компоненты реакций взаимодействуют на границах соседних участков.

В расчетах границ устойчивости компонентов сорбционного выщелачивания использованы известные физико-химические термины, символы, математические закономерности:

E_h - потенциал в условиях эксперимента, измеренный с помощью стандартного водородного электрода;

E^0 - потенциал реакции в стандартных условиях;

R - газовая постоянная;

T - абсолютная температура;

n - число электронов;

F – число Фарадея;

25°C - стандартная температура;

P_n - парциальное давление газообразных компонентов реакций;

0 - константа реакции в отличие от константы равновесия реакции, прошедшей до конца К и др.

Общее поле устойчивости реакций сорбционного выщелачивания золота определяется полем устойчивости воды.

Поле устойчивости воды. Поле устойчивости воды определяется равновесием между водой и продуктами диссоциации - кислородом и водородом:

$$2\,H_20 = 2\,H_{2(г)} + O_{2(г)} \quad (1)$$

Константа равновесия реакции равна:

$$k = \frac{P^2_{H_2} \cdot P_{O_2}}{[H_2O]^2} \qquad (2)$$

Для почти чистой воды активность $[H_2O] = 1$

Тогда константа равновесия реакции упрощается

$$k = P^2_{H_2} \cdot P_{O_2} \qquad (3)$$

Соотношение свободных энергий компонентов реакции равно сумме продуктов реакции за вычетом свободной энергии исходных:

$$\Delta G^0_{\text{реакции}} = 2\Delta G^0_{H_2} + \Delta G^0_{O_2} - 2\Delta G^0_{H_2O}$$

$$2 \cdot (0) + 0 + 2 \cdot (-56{,}69) = 113{,}4 \text{ ккал.}$$

Зависимость между свободной энергии реакции и её константой равновесия имеет вид:

$$\Delta G^0_{\text{реакции}} = - R \cdot T \cdot \ln k \qquad (4)$$

$$\Delta G_{\text{реакции}} = 0{,}00198 \cdot 29\ 8{,}16 \cdot 2{,}3 \lg k \qquad (5)$$

Стандартный потенциал

$$E^0 = \frac{\Delta G^0_{\text{реакции}}}{n \cdot F} \qquad (6)$$

$$E^0 = \frac{\Delta G^0_{\text{реакции}}}{n \cdot 23{,}06}$$

Определение числа электронов в уравнении верхней границы поле устойчивости воды $P_{O_2} = 0$:

$$2H_2O = 2H_2 + O_2$$

$$\underline{2H_2 = 4H^+ + 4e}$$

$$2H_2O = 4H^+ + O_2 + 4e \qquad (7)$$

Определение потенциала E^0 реакции в стандартных условиях

$$E^0 = \frac{\Delta G_{\text{реакции}}}{n \cdot F} = \frac{113{,}4}{4 \cdot 23{,}05} = -1{,}23 \text{ В} \qquad (8)$$

Потенциал полуреакции E_h в условиях эксперимента

$$E_h = E^0 - \frac{0,059}{n \cdot F} \cdot \lg \frac{P_{H_2}^2 \cdot P_{O_2}}{[H_2O]^2} \quad (9)$$

С учётом $H_2O = 1$ и $P_{O_2} = 1$

$$E_h = E^0 + 0,059pH \quad (10)$$

На графике E_h-pH (рис. 17) равновесие (10) выражается прямой линией с наклоном – 0,059В на единицу pH, приходящей к ординате E_n в точке E^0=1,23В. Окончательно уравнение (10) принимает вид

$$E_h = 1,23 - 0,059pH \quad (11)$$

Для различных P_{O_2} уравнение выражается прямой

$$E_h = 1,23 - \frac{0,059}{4} \lg P_{O_2} - 0,059pH \quad (12)$$

Нижняя граница поля устойчивости воды выражается уравнением

$$H_2 = 2H^+ + 2e \quad (13)$$

$$E_h = E^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{H^{+2}}{P_{H_2}} \quad (14)$$

При различных P_{H_2}

$$E_h = E^0 - 0,059 \cdot \lg P_{H_2} - 0,059pH \quad (15)$$

$$\Delta G^0_{\text{реакции}} = \Delta G^0_{H^+} + \Delta G^0_{H_2}$$

$$0 - 0 = 0$$

$$E^0 = \frac{0}{2 \cdot 23,06} = 0 \quad (16)$$

Полуреакции водородного электрода в реакции не участвует.

Поле устойчивости оксидов железа. Железный скрап растворяется в щелочном цианистом растворе, вместо поля устойчивости воды, концентрации цианида при выщелачивании золота слабые:

$$Fe_{(T)} + 2OH^- = Fe(OH)_2 + 2e \quad (17)$$

$$Fe(OH)_2 + 6CN^- = Fe(CN)_6^{4-} + 2OH^- \quad (18)$$

Для простоты расчёт поля устойчивости железа

оксидов ведётся применительно к переработке кварцевых золотосодержащих руд [56].

Мельничный железный скрап покрывается плёнкой гидроокиси закисного железа, которое хорошо растворяется в цианиде с образованием жёлтой кровяной соли ферроцианида. Интересно, что защитная щёлочь при обезвреживании железным купоросом, не расходуется. Щёлочные цианистые растворы несут растворённый кислород в количествах достаточных для растворения мелкого золота.

Растворение железного скрапа при цианировании золота - дело полезное, но никак не вредное, как это кажется на первый взгляд. Область устойчивости ферроцианида граничит с полем устойчивости красной кровяной соли (феррицианида $Fe(CN)_6^{3-}$):

$$Fe(CN)_6^{4-} = Fe(CN)_6^{3-} + e \quad E_0 = 0{,}36. \quad (19)$$

Красная кровяная соль в щелочной среде является сильным окислителем:

$$Fe(CN)_6^{4-} = 4OH^- = 4Fe(CN)_6^{4-} + 2H_2O + O_2 \quad (20)$$

Разлагаясь, красная кровяная соль накислороживает пульпу, т.е. способствует дорастворению остатков обнажённого мелкого золота.

Но это ещё не всё. При наличии растворённого кислорода жёлтая кровяная соль разлагается на оксид железа в виде закиси и окиси и цианид:

$$Fe(CN)_6^{4-} + 2OH^- = Fe(OH)_2 + 6CN^- \quad (21)$$

$$4Fe(OH)_2 + O_2^{++} = 4Fe(OH)_3 \quad (22)$$

Так как произведение растворимости гидроокиси железа $Fe(OH)_3 = 10^{-37}$ меньше произведения растворимости гидроокиси закиси $Fe(OH)_2 = 10^{-15}$.

Выделяющаяся гидроокись железа выводится из цикла цианистой обработки нагруженной смолы и отмывки смолы в цехе подкрепления цианистых растворов и цианирования, доизвлечения золота при железокупоросном обезвреживании.

Из сказанного выше следует, что железокупоросное обезвреживание при сорбционном выщелачивании золота - идеальный реагент обезвреживания.

Поле доизвлечения золота при обезвреживании цианистых хвостов. Суммарная реакция сорбционного выщелачивания золота и её стадии:

$$3Au + Fe(CN)_6^{4-} + O_2 + 2H_2O = 3Au(CN)_2^- + Fe(OH)_3 + OH^-$$

:

$$3Au + 3e = 3Au^+$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$$

$$Fe(CN)_6^{4-} = Fe(CN)_6^{3-} + e$$

$$Fe(CN)_6^{3-} = Fe^{3+} + 6CN^-$$

$$3Au^+ + 6CN^- = 3Au(CN)_2^-$$

$$Fe^{3+} + 3OH^- = Fe(OH)_3 \qquad (23)$$

Судя по измерению свободной энергии сорбционного выщелачивания золота, стадия образования красной кровяной соли является определяющей:

$$Fe(CN)_6^{4-} = Fe(CN)_6^{3-} + e \quad E^0 = 0,36\,В$$

$$Fe^{2+} + 6CN^- = Fe^{3+} + 6CN^- + e$$

$$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e \quad E^0 = 0,771 \qquad (24)$$

В сорбционном выщелачивании участок поля устойчивости ионов Fe^{+3} располагается в верхнем левом углу цианистого поля. Граница полей устойчивости соединений железа (II) и (III) проходит по прямой E^0 = 0,77В, параллельно оси pH. Прямая E_h обрывается при pH = 2:

$$Fe^{+3} + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3H^+ \qquad (25)$$

$$\Delta G^0_{реакции} = \Delta G_{Fe(OH)_3} + 3\Delta G_{H^+} - \Delta G_{Fe^{+3}} - 3\Delta G_{H_2O} =$$

$$= -166 + 3(0) - 2(-2,53) - 3(-59,69) = 6,6 \text{ ккал}^4$$

Константа равновесия реакции равна

---

[4] Здесь и далее использованы термодинамические данные [56-59]

$$K = \frac{[Fe(OH)_3] \cdot [H^+]^3}{[Fe^{3+}] \cdot [H_2O]^3}$$

Примем активности равновесия $Fe(OH)_3$ и H_2O равными единице

$$\lg K = \frac{\Delta G^0_{\text{реакции}}}{-1{,}364} = \frac{6{,}6}{1{,}364} = -4{,}84$$

$$\lg K = \frac{[H^+]^3}{Fe^{3+}} = -4{,}84$$

$$3\lg H^+ - \lg Fe^{3+} = -4{,}84; \quad \lg H^+ - \frac{1}{3}\lg Fe^{3+} = -1{,}61$$

Растворимость гидроокиси железа составляет:

$$10^{-27} : 4 = 2{,}5 \cdot 10^{-28} \text{ или } \lg H^+ + 1{,}83 \cdot 10^{-2} = -1{,}61$$

$$\lg H^+ = -1{,}63; \; pH = 1{,}63$$

Правая граница поля устойчивости железа Fe^{3+} и поля устойчивости гидроокиси железа $Fe(OH)_3$ параллельна оси E_h.

Полуреакция в поле устойчивости цианистого комплекса золота

$$3Au + 6CN^- = 3Au(CN)_2^- + 3e \qquad (26)$$

$\Delta G^0 = -45{,}516$ ккал

$$E^0 = \frac{-45{,}516}{3 \times 23{,}06} = -0{,}591\text{В} \qquad (27)$$

или

$$3Au + 6CN^- = 3Au(CN)_2^- + 3e$$

$$3H^+ + 3e = 1{,}5H_2$$

$$3Au + 6CN^- + 3H^+ = 3Au(CN)_2^- + 1{,}5H_2 \qquad (28)$$

Активность $Au(CN)_2^-$ равна единице, парциальное давление водорода равно нулю.

Константа равновесия реакции

$$\lg K = \frac{-45{,}5}{1{,}364} = -33{,}37$$

$$\lg K = -6\lg(CN) - 3\lg(H^+) = -33{,}37$$

$$\lg(CN) = -6{,}45 + 0{,}5pH + 3{,}18 = 9{,}6$$

где 3,18 - концентрация цианида $1,5 \cdot 10^{-3}$ моля/л.

Уравнение полуреакции (25) имеет вид

$$E_h = 0,543 + 1,15 - 0,118\lg(CN) - 0,59pH \quad (29)$$

$$E_h = 0,635 - 0,59pH$$

Верхняя граница поля устойчивости цианистого комплекса золота - прямая, пересекающая ординату в точке E^0. Левая граница поля устойчивости пересекает абсциссу pH, прямая, параллельная оси E_h в точке pH=9,63.

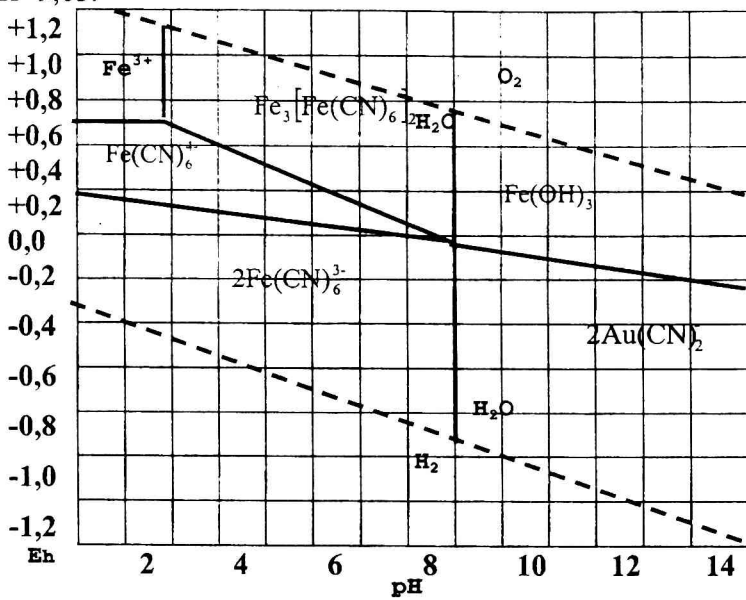


Рис.17. **Диаграмма Пурбе сорбционного выщелачивания золота. Температура 25°С. Общее давление 1 атм. Обезвреживание цианистых хвостов железным купоросом**

Слева поле цианистого золота граничит с полем устойчивости $Fe(CN)_6^{3-}$, верхняя граница граничит с полем устойчивости осадка гидроокиси железа. Точки пересечения полей устойчивости Fe^{3+} и $Fe(CN)_6^{3-}$ образуют

поле устойчивости $Fe(OH)_3$.

Избыток железного купороса с остатками красной кровяной соли образует нерастворимую турбуленову соль

$$2Fe(CN)_6^{3-} + Fe_2O_3 = Fe_3[Fe(CN)_6]_2 + 3O_4 \quad (30)$$

Так что обезвреживающая способность железного купороса не вызывает сомнения. Просто теория железокупоросного обезвреживания не разработана.

21. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЁТЫ ПРИ НОРМАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ И ДАВЛЕНИИ ($25^{o}C$ И 1 АТМ.) [60]

Свободная энергия Гиббса.

Термодинамические расчёты основаны на измерении энергетических изменений, сопровождающих переход системы из одного состояния в другое. Для химической реакции, совершающейся при постоянных температуре и давлении, это изменение фиксируется изобарно-изотермическим потенциалом или свободной энергией Гиббса G. Для краткости употребляется термин «свободная энергия».

Между свободной энергией, константой равновесия и активностью реагирующих веществ существует связь, выраженная уравнением:

$$\Delta G = RT \cdot \ln \frac{a_{прод}}{a_{исх}} - RT \cdot \ln k^{o} \qquad (1)$$

где R – универсальная газовая константа;

T – температура;

k^{o} – термодинамическая константа равновесия;

$a_{прод}$ и $a_{исх}$ активность продуктов реакции и исходных веществ.

$$k^{o} = \frac{a_{прод}}{a_{исх}} \qquad (2)$$

Знак Δ указывает на превращение (изменение) свободной энергии при реакции.

Когда **P** (давление) и **T** (температура) постоянны, химическая реакция протекает произвольно только в направлении убывания свободной энергии. Поэтому, зная константу равновесия и состав реакционной смеси, по знаку ΔG можно определять направление реакции. При $\Delta G < 0$ реакция течёт вправо, при $\Delta G > 0$ – влево. В состоянии равновесия (реакция не протекает ни вправо, ни влево) свободная энергия равна нулю $\Delta G = 0$:

$$\Delta G = 0 = RT \cdot \ln \frac{a_{прод}}{a_{исх}} - RT \cdot \ln k^{\circ} \qquad (3)$$

или

$\frac{a_{прод}}{a_{исх}} = k_C$, где k_C - соотношение концентрации прямой и обратной реакции.

Стандартное состояние

Поскольку изменение энергии системы зависит от давления, температуры и активности реагирующих веществ, то для сопоставления полученных результатов необходимы пробы, которые были бы отнесены к одинаковым условиям. В термодинамике такие сопоставления принято производить для чистых конденсированных веществ при давлении 1 атм.; для веществ же, находящихся в растворе, и для газов – когда активность каждого компонента равняется единице[5]. Такое состояние называется стандартным и обозначается индексом ноль в верхней правой части символа ΔG°.

$$\Delta G^{\circ} = -RT \cdot \ln k^{\circ} \qquad (4)$$

Это состояние даёт возможность определять константу равновесия по стандартному значению изменения свободной энергии и наоборот.

При определении направления реакции не следует путать величину ΔG и ΔG°. Стандартное значение ΔG° определяет направление реакции только для стандартного состояния. Для всех других случаев уравнение (1) имеет вид:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \cdot \ln \frac{a_{прод}}{a_{исх}} \qquad (5)$$

Для определения направления реакции в условиях, отличных от стандартных, кроме значения ΔG°,

---

[5] Киреев В.А. Курс физической химии. М.: Госхимиздат, 1956.

необходимо знать ещё и активности реагирующих веществ.

Пример 1:

Равновесие между церусситом $PbCO_3$ и англезитом $PbSO_4$

$$PbCO_3 + SO_4^{2-} = PbSO_4 + CO_3^{2-}$$

$$k^\circ = \frac{a_{PbSO_4}}{a_{PbCO_3}} \cdot \frac{a_{CO_3}}{a_{SO_4}}$$

Так как активность $PbCO_3$ и $PbSO_4$ равна единице, определяется константа равновесия:

$$k^\circ = \frac{a_{CO_3^{2-}}}{a_{SO_4^{2-}}} \text{ равной } k^\circ = 10^{-5.68}$$

Если соотношение активности ионов $a_{CO_3^{2-}}$ и $a_{SO_4^{2-}}$ меньше, чем $10^{-5,83}$ реакция смещается влево и устойчивым оказывается англезит, если больше – то вправо, в сторону образования церуссита:

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln k^\circ = 1{,}364(-5{,}68) = +7{,}75 \text{ккал/моль}.$$

При активности SO_4^{2-} и CO_3^{2-}, равной единице:

$$\Delta G = 0 + \Delta G^\circ > 0$$

церуссит не будет замещаться англезитом; может происходить только обратная реакция – вытеснение англезита церусситом. При отношении $a_{CO_3^{2-}} / a_{SO_4^{2-}} = 10^{-5,68}$ наступает состояние равновесия

$$\Delta G = RT \cdot \ln 10^{-5,68} + \Delta G^\circ = -7{,}75 + 7{,}75 = 0$$

Наконец, если величина этого соотношения станет меньше $10^{-5,68}$ и $\Delta G = RT \cdot \ln \frac{a_{CO_3^{2-}}}{a_{SO_4^{2-}}} + \Delta G^\circ < 0$,

церуссит окажется неустойчивым и может заменяться агнезитом.

Свободная энергия образования

Найти абсолютную величину свободной энергии вещества в настоящее время невозможно. Для того, чтобы сравнить энергию веществ можно использовать их изменения Δ от единого начала отсчёта. Условлено, что свободная энергия простых веществ (H_2, Al, O_2, C и т.д.) в стандартном состоянии равна нулю (при любой температуре)

$$\Delta G^0_{H_2} = 0, \quad \Delta G^0_{O_2} = 0, \quad \Delta G^0_{Al} = 0 \quad \text{и т.д.}$$

Свободная энергия сложного вещества в стандартном состоянии определяется как ΔG° его соответствующих простых веществ и обозначается ΔG°. Например,

$$C + O_2 = CO_2$$

Пример 2:

$$2Ag^+ + S^{2-} = Ag_2S$$

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_{2Ag} - 2\Delta G^\circ_{Ag^+} - \Delta G^\circ_{S^{2-}} =$$

$$= -9{,}72 - 2\times 18{,}48 - 20{,}5 = -67{,}076 \text{ ккал/моль}$$

Свободная энергия образования не зависит от способа получения вещества, она определяется только его природой и состоянием. При расчётах изменения свободной энергии реакции можно проводить алгебраические сложения ΔG° промежуточных реакций.

Электродный потенциал

Химические реакции, в которых происходит изменение валентности элементов называются окислительно-восстановительными. Поэтому при расчёте разделяются на две полуреакции.

Пример 3:

Восстановление водорода на металлическом цинке

а) $Zn = Zn^{2+} + 2e$ $\qquad E^I = -0{,}763$

б) $2H^+ + 2e = H_2$ $\qquad E^{II} = 0{,}0$

$Zn + 2H^+ = Zn^{2+} + H_2$ $\qquad E^\circ = -0{,}763$

Полуреакции представляют гальванические элементы обладающие электродными потенциалами

$$\Delta G^{0}_{\text{реакции}} = -n \cdot F \cdot E^{\circ} = -2 \times 23{,}06 \times 0{,}763 = -35{,}8$$

$$E^{\circ} = \frac{\Delta G}{n F}$$

Потенциал окислительно-восстановительной реакции в условиях, отличных от стандартных, определяется по уравнению

$$E = E^{\circ} + \frac{R\,T}{n\,F} \cdot \ln \frac{a_{ок}}{a_{нос}}$$

Пример 4:

Потенциал цинкового полуэлемента с активностью цинка 10^{-2} моль/л:

$$E = -0{,}763 + \frac{0{,}59}{2} \ln 10^{-2} = -0{,}822\ \text{В}$$

При изменении кислотности среды E как функции pH, её обозначают как Eh.

Электрохимический потенциал сложных окислительно-восстановительных реакций можно получить как сумму производной реакции

$$E_{\text{общ}} = \frac{\sum n_i E}{n} \qquad E = \frac{\Delta G^{\circ}_{\text{реак}}}{n\,E},$$

отнесённую к числу элементов сложной реакции или как сумму свободной энергии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В инженерном плане XX век завершился компьютерным моделированием, XXI век становится веком инновационных технологий, его отличают: эффективность, скорость, экономичность и доступность.

Книга "Инновация в сорбционном выщелачивании золота в пульпе" носит венчурный характер, свойственный интеллектуальной продукции, соответствующей текущему времени: примат теоретических и лабораторных исследований.

Научно-исследовательские отраслевые институты, специализирующиеся в металлургии цветных металлов по одному или группе металлов вливаются в профильные учебные университеты, т.е. решается проблема трудоустройства выпускников по специальности на предприятиях, учебы кадров в университетах. Дефицитные кадры в лабораториях высшей школы – студенты бакалавриатуры старших курсов, исполнители – магистратуры, научные сотрудники - ассистенты и доценты специальных кафедр, руководители научно-исследовательских работ - профессора и заведующие кафедрами, так называемых работ по гранту (по заказу в общем плане). Обоснование, конкретизация работ по гранту возлагается на кафедры.

Участие студентов в научно-исследовательской работе кафедр решает другую проблему - открытие и подготовку талантов, будущих аспирантов, доцентов и профессоров, начальников цехов и директоров предприятий, т.е. создание так называемых научных школ.

В таких школах написание и выпуск пособий по специальностям - эстафетная палочка выпускникам по месту работы, занятие ведущим специалистам на пенсии.

Список использованной литературы

1. Степанов Б.А., Якубов М.М., Худояров С.Р., Стулов А.В. Флотация ионообменных смол при сорбционном выщелачивании золота. Компьютерное моделирование. Отчёт ТашГТУ. 2003. С.24.
2. Барченков В.В. Основы сорбционной технологии извлечения золота и серебра из руд / Под ред. Барашникова И.Ф. М.: Металлургия, 1982. С.128.
3. Степанов Б.А. Расчёты технологических схем золотоизвлекательных заводов и выбор оборудования. Ташкент: ТашГТУ, 1998. С.118.
4. Степанов Б.А. Олтин ишлаб чиқариш схемаларни хисоблаш ва дастгохларни танлаш, ўқув кулланма. Таржимон Аскаров М.А. Навои, НДКИ, 2004. Б.105.
5. Бергер Г.С., Орёл М.Л., Попов Е.Л. Полупромышенные испытания руд на обогатимость. М.: Недра, 1982. С.231.
6. Химия ферроцианидов. Академия наук СССР / Под ред. Тананаева И.В., М.: Наука, 1971. С.314.
7. Киргинцев А.Н., Трушников Л.Н., Лаврентьев В.Г. Растворимость неорганических веществ в воде. Справочник. Л.: Химия, 1972. С.243.
8. Небера В.П., Соболев Д.С. Состояние и основные направления развития флотации за рубежом. М.: Недра, 1968. С.326.
9. Стулов А.В. Разработка технологии извлечения смолы из щепы с целью сокращения механических потерь золота. Ташкент: ТашГТУ, магистерская диссертация, 2005. С.77.
10. Ахмедова Е.Р. Разработка технологии переработки песков отсадки нагруженной смолы. Ташкент: ТашГТУ, магистерская диссертация, 2006. С.55.

11. Способ флотации смолы АМ-2Б в щепе сорбционного выщелачивания золота. Ташкент: ТашГТУ, патент № IAP 03164 11.08.2006.
12. Степанов Б.А. Флотация ионообменных смол в сорбционном выщелачивании золота. Ташкент: ТашГТУ, 2003. С.83.
13. Степанов Б.А. Ферроцианиды в обогащении руд и металлургии золота. Ташкент: ТашГТУ, рукопись, 2003. С.83.
14. Степанов Б.А. Автоклавное вскрытие и тиомочевинное выщелачивание золота из арсенопиритных концентратов. Ташкент: ТашГТУ, учебное пособие, 1999. С.69.
15. Аргументы и факты, № 10 (106), 2003.
16. Минеев Г.Г. Биометаллургия золота. М.: Металлургия, 1989, с.159.
17. Навоийский горно-металлургический комбинат 1958-1998. Буклет: «Золото».
18. Кучерский Н.И. Зарафшан: новая горнорудная цивилизация// Золото красной пустыни. Навои. НГМК, 1999.
19. Кучерский Н.И. Становление и развитие навоийского горно-металлургического комбината// Горный журнал: 40 лет Навоийскому горно-металлургическому комбинату – флагману горной промышленности Узбекистана. 1998 №8.
20. Улашева И.О., Расулова Н. Инновационное развитие и инвестиционная привлекательность Навоийского ГМК// Сборник научных статей Международной научно-практической конференции «Инновация-2003». Ташкент 2003, с.342.
21. Кляцкий Г. Золото Узбекистана. Т.: Узбекистан, 2002. С.223.
22. Благородные металлы / Под ред. Савицкого Е.М.. Справочник. Согласовано с Государственной

службой стандартных справочных данных. М.: Металлургия, 1984. С.591.
23. Гидрометаллургия золота / Под ред. Ласкорина Б.Н. М.: Наука, 1980. С.180.
24. Плаксин И.Н., Тэтару С.А. Гидрометаллургия с применением ионитов. М.: Металлургия, 1964. С. 282.
25. Судариков Б.Н., Раков Э.Г. Процессы и аппараты урановых производств / Под ред. Громова Б.В. М.: Машиностроение, 1969. С.382.
26. Правила технической эксплуатации технологического оборудования золотоизвлекательных фабрик. М.: МЦМ СССР,1978. С.128.
27. Отчёт по НИР «Утилизация фрагментов (сечки) смолы и золота в хостах сорбционного выщелачивания» Ташкент: ТашГТУ, 2004.
28. Мещеряков Н.Ф. Флотационные машины. М.: Недра, 1972. С.247.
29. Бедрань Н.Г. Флотационные машины для обогащения угля. М.: Недра, 1968. С.127.
30. Основы теории и практика применения флотационных реагентов. Под общей редакцией Мированова С.И. и Дуденкова С.В. М.: Недра, 1969. С. 389.
31. Заключительный отчёт по НИР "Утилизация фрагментов смолы (сечка) и золота в хвостах сорбционного выщелачивания Ташкент: ТашГТУ, 2005.
32. Разумов К.А. Проектирование обогатительных фабрик. Издание 2. М.: Недра, 1965. С.504.
33. Годен А.М. Флотация. М.: Госгортехиздат, 1959. С.653.
34. Химия ферроцианидов / Под ред. Тананаева И.В., М.: Наука, 1971. С.320.

35. Тутурина В.В., Славин Г.П. Органическая химия и флотореагенты. М.ГНТИ литературы по горному делу, 1962. С.191.
36. Сатаров Г.С., Лильбок Л.А., Лильбок В.Г., Акиньшина Р.И., Урусов И.П. К вопросу утилизации магнитной фракции // Горный вестник Узбекистана №19 декабря 2004. С.18.
37. Каковский Л.И., Набойченко С.С. Термодинамика и кинетика гидрометаллургических процессов. АН Каз.ССР, Химико-металлургический институт, Алма-Ата: Наука КазССР, 1986. С.269.
38. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. С.319.
39. Батлер Дж.Н. Ионные равновесия. Математическое описание. Ленинград. Химия, Ленинградское отделение, 1973. С.446.
40. Масленицкий И.Н., Чугаев Л.В. Металлургия благородных металлов, Металлургия, 1972. С.366.
41. Уэллс А.Структурная неорганическая химия. Том3 М.: Мир, 1988. С.563
42. Мархилевич К.И., Янтолд-Говорко. Фотографическая химия / Под ред. Мофиса Е.А. М.: Искусство, 1959. с.160.
43. Крузенштерн А. Гальванотехника драгоценных металлов / Под ред. Кудрявцева Н.Т. М.: Металлургия, 1974. С.133
44. Рогинский С.З., Малинина Е.В., Яновский М.Л. Альтшуллерр О.Б., Мароховей А.Е.// Радиохимия. М., I960. 8. С.438.
45. Карпова И.Ф., Леонова Т.Г., Логвинова Н.А., Смирнова Б.Н. Вестник ЛГУ,14, № 22, серия физ. и хим. 1959. 4. С.97.
46. Козаков Е.В., Карпова И.Ф.// Вестник ЛГУ, 20, №10, серия физ. и хим. 1965. 2. С.95.
47. Карпова И.Ф., Казаков Ё.В. Вестник ЛГУ. 1966. 4. С.159.

48. Мижиддийн Ю. Канддис А. МГУ., 1964.
49. Тананаев И.В., Джапаридзе Е.С. Труды Тбилиского химического института, 1935. 1. С.281.
50. Казаков Е.В, Карпова И.Ф.// Вестник ЛГУ.20, №10, серия физ. и хим. №2. С.95.
51. Колесова С.А., Вольхин В.В.// Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1966. 2. С.2385.
52. Вольхин В.В. и др. Изв. вузов, Цветная металлургия, 1966. 4. С.28.
53. Каковский И.А., Поташников Ю.М. Кинетика процессов растворения. М.: Металлургия 1975, с.223.
54. Гидрометаллургия// Сборник статей под редакцией академика Ласкорина В.И. М.: Металлургия, 1978. С.463.
55. Гаррелс Р. Минеральные равновесия при низких температурах и давлениях / Под ред. Щербина В. М.: Издательство иностранной литературы. 1962. С.305
56. Мостович В.Я. Методика исследования золотосодержащих руд Цветметиздат. Ленинград, 1932. С.79.
57. Плаксин И.Н. Металлургия благородных металлов. НТИ литературы по черной и цветной металлургии, 1958. С.366
58. Плаксин К.Н., Юхтанов М. Гидрометаллургия. М.: Металлургия, 1949. С.731.
59. Латимер В. Окислительные состояния элементов и их потенциал в водных растворах. М.: 1954. С.398.
60. Некрасов Б.В. Курс общей химии М.-Л.: Издательство химической литературы, 10-е издание, 1953. С.971.

СОДЕРЖАНИЕ

	Введение	3
1.	Драгоценные металлы в ювелирной промышленности	6
2.	Золото - флагман металлургии Узбекистана	10
3.	Сорбционное выщелачивание золота - определяющий передел современной металлургии	13
4.	Потери смолы в существующей схеме	19
5.	Совершенствование узла выдачи смолы	28
6.	Флотация смолы в щепе	32
7.	Комплексная переработка песков отсадки	35
8.	Теория доводки смолы АМ-2Б до кондиций	39
9.	Образование ферро- и феррицианидов при цианировании	44
10.	Ферроцианиды сорбционного выщелачивания золота	48
11.	Берлинская лазурь и родственные соединения	53
12.	Серебро в фотографии и гальванотехнике	58
13.	Ионообменные свойства ферроцианидов цветных металлов и железа	63
14.	Отмывка илов в нагруженной смоле	68
15.	Сорбционное выщелачивание золота	72
16.	Железнокупоросное обезвреживания цианистых хвостов	74
17.	Новый подход к обезвреживанию отвальных хвостов золотоизвлекательных фабрик	82
18.	Степень гидролиза - критерий процесса цианирования	86
19.	Ферроцианиды при обезвреживании цианистых хвостов ЗИФ	91
20.	Диаграмма Пурбе сорбционного выщелачивания золота в пульпе:	96
	- поле устойчивости воды	96

- поле устойчивости оксидов железа 98
- поле доизвлечения золота при обезвреживании цианистых хвостов 100
21. Термодинамические расчёты при нормальной температуре и давлении (25 °С и 1 атм.). 104
22. Заключение 109
23. Литература 110
24. Содержание 115

Б.А. СТЕПАНОВ

ИННОВАЦИИ В СОРБЦИОННОМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ ЗОЛОТА В ПУЛЬПЕ

Утверждено к печати Ученым советом Ташкентского государственного технического университета Министерства высшего и среднего специального образования Республики Узбекистан

Редактор: К.С.Загряжская

Изд. № М - 834. Подписано в печать 04.12.2007 г.
Формат 60x84 $^{1}/_{16}$. Уч.-изд. Л. 5,2. Тираж 100. Заказ № 180.

Издательство «Фан» АН РУз: 100170, Ташкент, ул. И.Муминова, 9

Отпечатано в типографии «Fan va texnologiya Markazining bosmaxonasi». 700003, г. Ташкент, ул. Алмазар, 171.