

УДК 622.765+665.75

*П.М. Соложенкин***РОЛЬ КАТИОНОВ СВИНЦА В ПРОЦЕССЕ  
ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ И ЦЕМЕНТАЦИИ ЗОЛОТА**

Семинар № 14

**П**о классификации В.В. Лодейщикова сульфид сурьмы является основным химическим депрессором золота первого рода [1-2].

Авторы учебника [3] отмечали, что не реагируя непосредственно с цианидом, антимонит легко растворяется в щелочных растворах с образованием соответствующих окси- и тиосолей.

Если антимонит не взаимодействует с цианистыми растворами, то, как он может быть химическим депрессором золота первого рода?

Различные пирометаллургические операции (окислительный обжиг) и бактериальное окисление антимонита приводят к лучшему взаимодействию золота с ионами цианида за счет разрушения пленки на поверхности золота, раскрытия частиц и проникновения цианида к золоту.

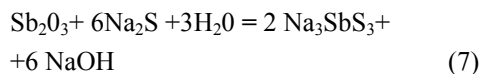
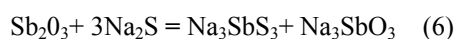
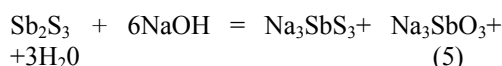
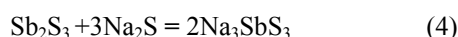
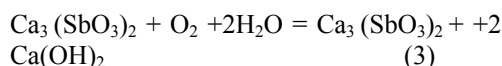
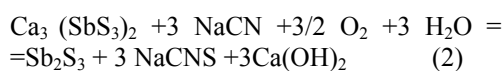
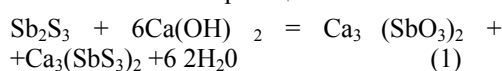
При бактериальном окислении антимонита, деятельность бактерий приводит к разрушению сульфида сурьмы и вскрытию золота.

В результате воздействия бактерий содержание серы сульфидной в продуктах бактериального окисления снижается на 63-75 % отн., а извлечение золота при цианировании этих продуктов возрастает до 87-91 % [4].

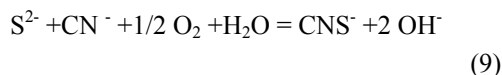
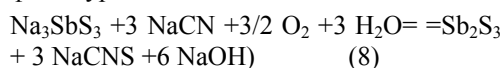
Аналогичные результаты были получены в Италии [5]. При переработке руды с содержанием 32 г/т Au, после 7 дней биоокисления извлечение Au составило 85,5 %. После 14 дней биоокисления извлечение Au было 86, 0 % при обработке руды цианидом в течение 24 час., и только 4 % Au извлекается при цианировании.

*Замедление процесса выщелачивания золота.* Следует указать на хорошо известные факты образование различных пленок на поверхности золота, сульфидов, перекисей, окисей, нерастворимых цианидов (PbCl<sub>2</sub>), сульфидов сурьмы и других пленок, которые отрицательно сказываются на процесс выщелачивания.

Снижение концентрации свободного цианида вследствие образования роданидов. При наличии в руде антимонита, сульфид сурьмы взаимодействует с щелочью и сернистым натрием с образованием тиоантимонита по реакциям:



Тиоантимонит поглощает кислород и происходит окисление серы с образованием роданистой соли и образования сульфида сурьмы:



Эти реакции постоянно представлены в различных учебниках, хотя убедительного экспериментального подтверждения нет. Практика сульфидно-щелочного выщелачивания показывает, что для получения высокого извлечения сурьмы необходима значительная концентрация щелочи (120 г/л) и повышение температуры до 80-95 °С. Насколько правомочны эти реакции в цианистом процессе, который идет при обычной температуре - вопрос неоднозначен?

В цианистом растворе при наличии сульфидных минералов появляются сульфид- ионы. Они взаимодействуют с ионами цианида и кислородом, давая инертные по отношению к золоту роданид- ионы.

Замедляющее действие сульфид-ионов проявляется уже при концентрации их в растворе 0,5 мг/л. Это нельзя объяснить снижением в растворе концентрации цианида и кислорода, так как раствор обычно содержит избыток этих компонентов. Можно полагать, что на поверхности золота образуется пленка сульфида золота, сульфида сурьмы препятствующие растворению металла.

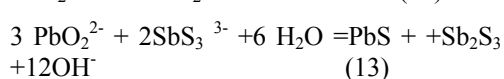
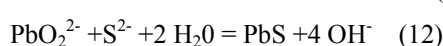
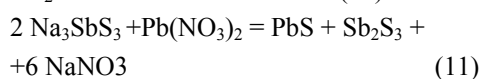
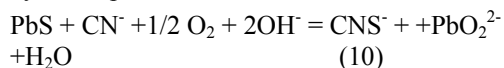
Эти реакции снижают общую концентрацию свободного цианида в пульпе.

*Ускорение процесса выщелачивания золота.* Имеются многочисленные данные по цианированию золотой руды с добавкой аурипигмента и антимонита. В обоих случаях понижение концентрации щелочи повышает извлечение золота в цианистый раствор вследствие более медленного разложения минералов сурьмы и мышьяка.

Для повышения извлечения золота из руд, содержащих сульфиды сурьмы применяют свинцовые соли, вводимые в виде раствора азотнокислого или уксуснокислого свинца или в виде глета или использования капелек. Известно, что добавка  $Pb(NO_3)_2$  при цианировании золотой руды, содержащей антимонит и аурипигмента дает значительный эффект.

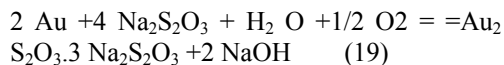
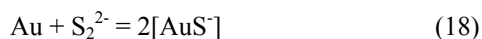
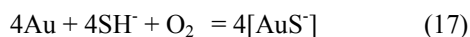
При этом сульфоантимониты разлагаются с образованием сульфида свинца и сурьмы. Под действием кислорода суль-

фид свинца окисляется в цианистом растворе, давая ионы  $CNS^-$ ,  $PbO_2^{2-}$ . Идут следующие реакции:



Необходимо также отметить, что в присутствии малых количеств висмута, ртути и таллия процесс растворения золота протекает быстрее.

В пульпе возможно образование ионов гидросульфида вследствие реакции гидролиза:



В этих условиях золото растворяется в растворах, содержащих ионы гидросульфида, с образованием прочного комплекса  $AuS^-$ .

*Растворение золота в контакте с антимонитом в цианистом растворе*

Растворение Au и Ag можно рассматривать как результат действия электрической пары, образованной частицей Au и минералом антимонитом, в который она вкраплена или примесями других минералов, входящих в состав зерен самородного золота. Частицу золота, изолированную от других минералов, также можно рассматривать как совокупность анодных и катодных участков, образованных кристаллитами различного состава или одного состава, но различно ориентированными [5].

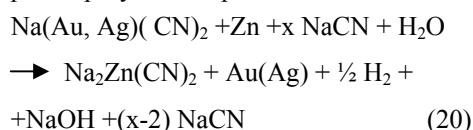
Золото в цианистых растворах обычно является анодом, а другой компонент па-

ры - катодом ( $Sb_2S_3$ ). Анионы  $CN^-$ , диффундирующие в направлении к золоту, растворяют его. Антимонит, в который вкраплено золото, или соответствующий участок на частице металла (свободного от контакта с породой) является катодом. Процесс растворения может успешно идти лишь при условии кислородной деполяризации. Если деполяризации нет, растворение золота замедляется и даже прекращается. Кислород в процессе растворения производит деполяризацию на поверхности антимонита, который образует пару с анодными участками поверхности золота.

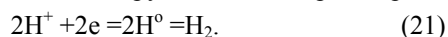
При растворении свободных зерен металлического золота, не находящихся в контакте с минералами, на поверхности этих зерен возникают электрохимические пары, образованные участками поверхности, обладающими различной способностью к растворению.

$Pb(NO_3)_2$  является сильным окислителем и может непосредственно ускорять процесс цианирования за счет окисления пленки на поверхности золота.

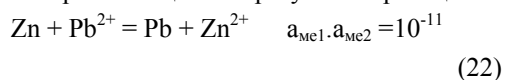
*Освинцовывания цинковой пыли.* Этот процесс проводят для улучшения ее цементирующей способности путем создания рыхлого свинцового осадка, который увеличивает катодную поверхность и способствует удалению водорода. Водород образуется в процесс цементации:



На поверхности свинца или на катодных участках самого цинка происходит восстановление водорода, так как потенциал восстановления водорода ниже потенциала других катионов раствора:



Образование рыхлого осадка свинца на поверхности цинка в результате реакции:



в значительной мере подавляет поляризацию. Создание пары освинцовывания  $Zn-Pb$  благодаря значительному размеру рыхлой поверхности ускоряет удаление водорода.

Соли свинца в нейтральной среде могут вступать во взаимодействие с  $NaCN$ , образуя  $Pb(CN)_2$ . Однако при pH раствора более 8 цианид свинца разлагается с выделением цианидных комплексов  $Au-$  и  $Ag$ .

Данный процесс положен в основу способа извлечения золота из руд, концентратов, хвостов, бытовых отходов, песков и других материалов путем выщелачивания их раствором  $Pb(CN)_2$ . Освинцовывание особенно важно для растворов с невысокой концентрацией  $NaCN$ .

*Исследования механизма взаимодействия катионов металлов с поверхностью сурьмяных минералов* методом ядерного квадрупольного резонанса и рентгеноэлектронной спектроскопии. Мелчайшие изменения в состоянии химических связей, вызванные, например, переносом части зарядов к атому примеси или обратно, будут сдвигать частоту резонанса в ту или другую сторону и проявляться на спектре ЯКР (примеси изменяют электронные плотности на ядрах сурьмы) [7].

В таблице представлены константы ЯКР минералов сурьмы.

В спектре ЯКР антимонита четко выделяются два набора частот, указывающих на два кристаллохимически независимых положения атомов сурьмы в элементарной ячейке:  $SbS_3$  и  $SbS_5$ . Для этих положений параметр асимметрии (отклонение симметрии электронного распределения связи от аксиальной) оказался равным 0,9 и 38 %. Наиболее чувствительным к примесям параметром спектра ЯКР является время спиновой релаксации  $T_2$ . Данные ЯКР позволяют косвенно судить о характере сорбции (объемной или поверхностной). Установлено, что катионы меди, серебра и цинка проявляют в основном объемную, а катионы свинца и кадмия – поверхностную сорбцию.

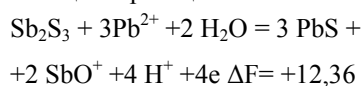
Константы ЯКР минералов сурьмы

Минерал	Изотоп	$T_1, K$	Резонансные частоты $\nu$ , МГц			$eQq$ , МГц	Параметр асимметрии $\eta$ , %
			Квантовый переход				
			$1/2 \leftrightarrow 3/2$	$3/2 \leftrightarrow 5/2$	$5/2 \leftrightarrow 7/2$		
Стибнит $Sb_2S_3$	$Sb^{121}$	77	47,71	95,41	—	318	0,9
		300	42,58	73,29	—	250,8	37,5
			44,35	88,69	—	295,6	1
	$Sb^{123}$	77	40,99	65,59	—	238,3	38,1
			28,96	57,9	86,86	405,4	0,9
		300	32,27	43,13	67,45	319,4	37,6
Сенармонит $Sb_2O_3$	$Sb^{121}$	77	83,21	166,45	—	554,8	0
		296	82,66	165,33	—	551,1	0
			77	50,511	101,01	151,85	707,1
	$Sb^{123}$	296	50,195	100,41	150,54	702,7	0
		77	91,97	158,52	—	541,4	36
			77	68,3	93,49	145,91	690

Установленный методом ЯКР факт поверхностной сорбции свинца при активации антимонита создает благоприятные условия для взаимодействия с ионами цианида.

Рентгеноэлектронная спектроскопия широко используется для изучения комплексов и оценки состояния поверхности минералов [7]. В результате обработки антимонита солями свинца с увеличением концентрации соли атомное отношение  $Sb/Pb$  уменьшается, так как сорбция  $Pb^{2+}$  повышается. При этом происходит замещение катионов сурьмы свинцом, что ведет к уменьшению атомного отношения  $Sb/Pb$  с 16,87 до 9,16. Атомное отношение  $S/Sb$  за счет вытеснения сурьмы увеличивается с 1,88 до 1,96. Катионы меди также

замещают сурьму в антимоните. При подаче азотнокислого свинца в пульпу происходит активация антимонита с образованием на его поверхности сульфида свинца по реакции:



Межплоскостное расстояние, например, в антимоните колеблется от 2,57-2,58 до 3,15-3,20 Å, что значительно больше, чем атомный радиус свинца 1,32 Å. Поэтому при цианировании золотосодержащего активированного антимонита цианидные ионы в первую очередь взаимодействуют с сульфидом свинца и таким образом, ускоряют процесс цианирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лодейщиков В.В. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд. Иркутск: Ирри-редмет. 1999. Том.1.344 с.

2. Лодейщиков В.В. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд. Иркутск: Ирри-редмет. 1999. Том.2. 344 с. 788 с.

3. Масленицкий И.Н., Чугаев Л.В., Борбат В.Ф., Никитин М.В., Стрижко Л.С. *Металлургия благородных металлов.* – М.: *Металлургия.* 1987. 432 с.

4. Каздобин А.В., Соложенкин П. М., Баилыкова Т.В., Живая А.Б. *Проблемы биотехнологии переработки сурьмяных руд и золото - сурьмяных концентратов. Современные методы оценки технологических свойств труднообогащаемого и нетрадиционного минерального сырья благородных металлов и алмазов и прогрессивные технологии их переработки (Плаксин-*

*ские чтения):* *Материалы международного совещания.* Иркутск 13-17 сентября 2004 г. - М.: *Альтекс,* 2004, С.221-222.

5. Ubal dini S, Veglio F, Toro L., Abbruzzese C. *Technical note combined bio-hydrometallurgical process for gold recovery from refractory stibnite.* *Minerals Engineering.* 2000.Vol. 13, № 14-15,p 1641-1646.

6. Плаксин И.Н. *Металлургия благородных металлов.* – М.: *Металлуриздат.* 1985. 366 с.

7. Соложенкин П.М., Зинченко З.А. *Обогащение сурьмяных руд.* – М.: *Наука.* 1985. 181 с.

### **Коротко об авторах**

*Соложенкин П.М.* – профессор, доктор технических наук, Институт комплексного освоения недр РАН.

## **ДИССЕРТАЦИИ**

### **ТЕКУЩАЯ ИНФОРМАЦИЯ О ЗАЩИТАХ ДИССЕРТАЦИЙ ПО ГОРНОМУ ДЕЛУ И СМЕЖНЫМ ВОПРОСАМ**

<i>Автор</i>	<i>Название работы</i>	<i>Специальность</i>	<i>Ученая степень</i>
<b>МАГНИТОГОРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ им. Г.И. НОСОВА</b>			
КОРНЕЕВ Сергей Александрович	Обоснование параметров рудопотоков при освоении медно-колчеданных месторождений комбинированной геотехнологией	25.00.22	к.т.н.
КРАСАВИН Алексей Викторович	Разработка методики математического моделирования технологических схем перехода к комбинированной геотехнологии при освоении рудных месторождений	25.00.22	к.т.н.





