

УДК 669.213.6

О.А. Півоваров, М.І. Воробйова

КІНЕТИКА РОЗЧИНЕННЯ ДОРОГОЦІННИХ МЕТАЛІВ У ПЛАЗМОХІМІЧНО АКТИВОВАНИХ РОЗЧИНАХ

This study suggests the possibility and efficiency of applying solutions, treated with the contact nonequilibrium low-temperature plasma to intensify dissolution of precious metals in cyanide leaching systems. The research results show that chemically activated plasma solutions due to the complex of peroxide and superperoxide compounds, radicals and particles formed in water during processing, have higher oxidizing properties as compared with synthetic hydrogen peroxide commonly used in the hydrometallurgical industry as oxidizing component. We define the influence of main technological parameters on the dissolution speed of precious metals in activated solutions, as well as in the synthetic hydrogen peroxide. Also, we show that the dissolution of gold and copper in both cases is characterized by transitional type kinetics. The calculated values of activation energies prove this fact. The comparison of values activation energies show the advantage of using activated solutions over adding synthetical hydrogen peroxide.

Вступ

Особливий інтерес для сучасної гідрометалургійної промисловості у зв'язку з різною якістю золотовмісної сировини становлять упорні рудні концентрати. На сьогодні головним способом переробки більшості руд і рудних концентратів є використання ціанідного вилуговування [1]. Проте широкий компонентний склад і наявність золота в тісному зв'язку з породоформувальними мінералами або роблять ціанування упорних рудних концентратів зовсім неможливим, або зумовлюють низькі показники вилучення дорогоцінних металів. Відомі методи, які дають змогу переробляти вказаний вид сировини, як правило, пов'язані із застосуванням додаткових технологічних операцій на різних стадіях процесу ціанування, що спричиняє підвищені економічні та експлуатаційні витрати. Тому пошук заходів інтенсифікації традиційної схеми ціанування, яка б дала можливість переробляти даний вид сировини з високими технологічними показниками, наразі є актуальним.

Одним із можливих способів інтенсифікації вилучення дорогоцінних металів з упорних рудних концентратів є використання розчинів, оброблених за допомогою контактної нерівноважної низькотемпературної плазми (КНП) [2]. Внаслідок обробки води КНП у рідині формуються пероксидні та надпероксидні сполуки, активні радикали та частинки, які є активними компонентами процесу вилуговування дорогоцінних металів. На основі результатів попередніх досліджень встановлено, що використання плазмохімічно активованих розчинів при вилуговуванні упорних рудних концентратів сприяє зменшенню тривалості процесу порівняно з тра-

диційними технологіями ціанування, дає можливість збільшити ступінь вилучення дорогоцінних металів і використання реагентів [3, 4].

Тому для подальшої розробки технології вилучення дорогоцінних металів розчинами, обробленими за допомогою КНП, є доцільним дослідження кінетичних закономірностей розчинення золота та міді як супутніх компонентів рудного концентрату в системах вилуговування.

Постановка задачі

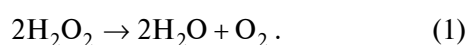
Метою роботи є дослідження кінетичних особливостей розчинення дорогоцінних металів у плазмохімічно активованих розчинах. Як об'єкт досліджень у попередніх працях [3, 4] використовували упорний рудний концентрат, який відповідно до гірничорудної класифікації [5] належить до кварцово помірно сульфідного типу. Основними компонентами зазначеного концентрату, що становлять інтерес для промислового вилучення, є золото та мідь, кінетика розчинення яких є предметом даних досліджень.

Методика експерименту

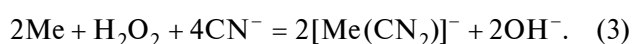
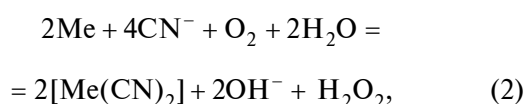
Кінетика процесу вивчалася з використанням методу обертового диска відповідно до методики [6]. Обертовий диск як поверхня реакції має важливу особливість: товщина пограничного дифузійного шару є превалуючою на всій поверхні диска, і, як наслідок, умови транспортування реагентів у будь-яку точку поверхні, незалежно від відстані її до осі обертання диска, рівні, тобто створюється рівнодоступна поверхня переважно для дифузійного проникнення реагентів до компонентів вилуговування.

Як об'єкт досліджень використовували золоті й мідні диски, які ретельно шліфували, полірували, потім промивали водою і знежирювали етиловим спиртом.

При дослідженні розчинення золота й міді під час ціанування як окиснювальний компонент використовували плазмохімічно активований розчин, що містить пероксидні з'єднання H_2O_2 , та розчин синтетичного пероксиду водню. В обох випадках у водних розчинах має місце реакція розкладу пероксиду водню за рівнянням



Тому процес розчинення золота та міді відповідно до [7] може бути описаний такими реакціями:



Розрахунок питомої швидкості розчинення проводили за формулою [7]

$$v = \nu / (S \cdot \tau), \quad (4)$$

де v – питома швидкість розчинення металу, $\text{моль} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, ν – кількість розчиненого металу, моль, S – площа поверхні диска, см^2 , τ – тривалість розчинення, с.

Розрахунок константи швидкості реакції розчинення проводили за формулою [7]

$$k = v / (C \cdot n^{0.5}), \quad (5)$$

де k – константа швидкості реакції, $\text{см} \cdot \text{рад}^{-1/2} \cdot \text{с}^{-1/2}$, C – концентрація ціаніду, моль/л , $n^{0.5}$ – швидкість обертання диска, $\text{рад}^{1/2} \cdot \text{с}^{-1/2}$.

Обробку води КНП проводили з використанням лабораторної установки. Плазмохімічно активована вода має такі характеристики: залежно від умов обробки містить 100–600 мг/л ($0,03$ – $0,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л) H_2O_2 і має рН від 4 до 11. Реакційна здатність (стабільність) плазмохімічно активованих розчинів зберігається впродовж 4–5 тижнів з моменту активації за умови зберігання в ємностях, що виключають потрапляння прямих промінів сонця. Приготування активованих ціаністих розчинів здійснювали введенням у плазмохімічно активовану воду компонентів ціанування. Визначення концент-

рації дорогоцінних металів проводили за допомогою методу напівкількісного хіміко-спектрального аналізу з використанням способу поперемінного фотографування спектрів.

Для порівняння кінетики розчинення золота та міді досліджували в системах вилугування, де як окиснювальний компонент використовували розчин синтетичного пероксиду водню концентрацією $6,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Результати досліджень

Основним завданням при вивченні кінетики процесу розчинення є визначення залежності швидкості процесу від основних технологічних параметрів (температури і концентрації реагентів та інтенсивності перемішування) [8]. Нижче розглянуто залежність швидкості розчинення золота й міді від зазначених вище факторів у плазмохімічно активованих розчинах і системах з використанням синтетичного пероксиду водню.

Дослідження залежності питомої швидкості розчинення золота та міді від концентрації ціаніду калію проводили в діапазоні концентрацій $(0,14$ – $3,0) \cdot 10^{-2}$ моль/л, при концентрації NaOH $0,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, швидкості обертання диска 4 рад/с, за температури 298 К.

Результати досліджень подано на рис. 1.

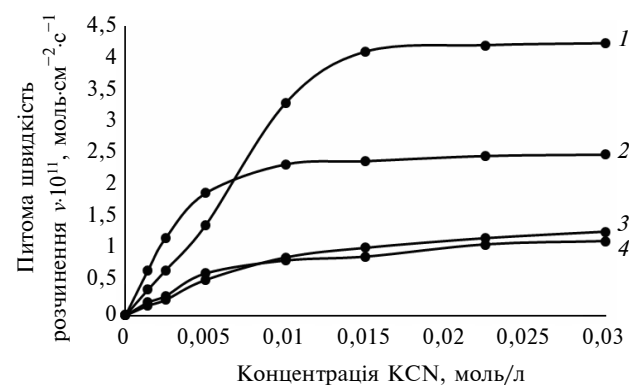


Рис. 1. Залежність питомої швидкості розчинення золота й міді від концентрації ціаністого калію: 1 – Cu з використанням плазмохімічно активованого розчину; 2 – Au з використанням плазмохімічно активованого розчину; 3 – Cu з використанням розчину синтетичного пероксиду водню; 4 – Au з використанням розчину синтетичного пероксиду водню

Встановлено, що за використання плазмохімічно активованого розчину в інтервалі концентрацій ціаністого калію $(1,4$ – $5,0) \cdot 10^{-3}$ моль/л спостерігається лінійна залежність між пито-

мою швидкістю розчинення золота і концентрацією комплексоутворювального агента. При подальшому збільшенні концентрації питома швидкість розчинення залишається практично сталою, що, очевидно, можна пояснити надмірною концентрацією ціаністого калію в реакційному об'ємі відносно окиснювальних компонентів активованого розчину [7]. Сталий характер залежності між питомою швидкістю розчинення золота і концентрацією ціаніду (в області $(1,4-5,0) \cdot 10^{-3}$ моль/л) свідчить про те, що процес розчинення є реакцією першого порядку відносно KCN.

Питома швидкість розчинення міді прямо пропорційна концентрації ціаніду до $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, отже, гетерогенна реакція, вірогідно, має перший порядок. Встановлено, що при концентраціях KCN $(1,4-6,0) \cdot 10^{-3}$ моль/л питома швидкість розчинення міді нижча порівняно із золотом. Однак при збільшенні концентрації комплексоутворювального агента (КУА) до $(1,0-1,5) \cdot 10^{-2}$ моль/л швидкість розчинення міді в 1,2–1,5 разу перевищує таку для золота. При підвищенні концентрації ціаністого калію понад $1,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л питома швидкість розчинення міді практично не змінюється, що, вірогідно, як і при розчиненні золота, можна пояснити надмірною концентрацією ціаністого калію в реакційному об'ємі відносно окиснювальних компонентів активованого розчину.

За використання в системі вилуговування як окиснювального компонента синтетичного пероксиду водню характер залежності питомої швидкості розчинення досліджуваних металів схожий із плазмохімічно активованими розчинами, але процес протікає повільніше. Так, питома швидкість розчинення золота зростає до концентрації KCN $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а при подальшому збільшенні вмісту комплексоутворювального компонента залишається практично сталою. Аналогічно до закономірності розчинення в активованих розчинах при концентрації KCN $(1,0-1,5) \cdot 10^{-2}$ моль/л швидкість розчинення міді вища, ніж золота.

Відповідно до результатів проведених досліджень для вивчення впливу інших факторів на кінетику розчинення золота й міді в розчинах було використано концентрацію KCN $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, оскільки за такого значення КУА швидкість розчинення золота перевищує таку для міді, що важливо з технологічної точки зору.

Для виявлення характеру процесу розчинення було вивчено вплив гідродинамічних

умов на швидкість розчинення золота й міді за концентрації ціаніду калію $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л і NaOH $0,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, за температури 298 К (рис. 2). Із рисунка видно, що в обох випадках: і в разі використання активованих розчинів, і в розчинах із синтетичним пероксидом водню, тип залежності відповідає процесу, що протікає в області перехідної кінетики.

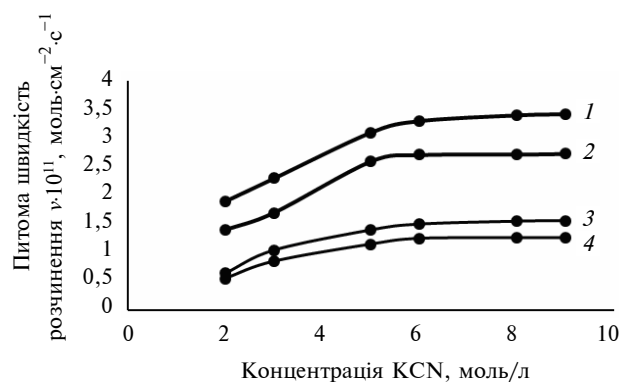


Рис. 2. Залежність питомої швидкості розчинення золота й міді від інтенсивності перемішування: 1 – Au з використанням плазмохімічно активованого розчину; 2 – Cu з використанням плазмохімічно активованого розчину; 3 – Au з використанням розчину синтетичного пероксиду водню; 4 – Cu з використанням розчину синтетичного пероксиду водню

Так, у плазмохімічно активованих системах при збільшенні кутової швидкості обертання диска до 36 рад/с для золота і до 25 рад/с для міді питома швидкість розчинення золота і міді зростає пропорційно до кореня квадратного з числа обертів диска, і лімітуючою стадією цього процесу є підведення реагентів до поверхні дисків або відвід продуктів реакції, які утворюються. Далі процес переходить у кінетичну область: питома швидкість розчинення золота й міді практично не залежить від інтенсивності перемішування і визначається швидкістю протікання хімічної реакції.

За використання розчинів синтетичного пероксиду водню характер залежності аналогічний плазмохімічній системі вилуговування, але стадії не настільки чітко виражені та протікають при меншій питомій швидкості розчинення золота й міді.

Враховуючи зазначене вище, надалі вивчення впливу ряду змінних факторів на швидкість розчинення золота й міді в досліджуваних системах проводили при кутовій швидкості обертання диска 4 (дифузійний режим) і 36 рад/с (кінетичний режим) для золота та 4 (дифузій-

ний режим) і 25 рад/с (кінетичний режим) для міді.

Однією з основних величин, яка характеризує процес розчинення, є енергія активації [7]. Для експериментального визначення енергії активації провели дослідження швидкості розчинення золота й міді залежно від температури. За формулою (5) обчислено значення константи швидкості реакції розчинення металевго золота й міді. За рівнянням Арреніуса побудовано графіки залежності логарифма константи швидкості хімічної реакції від оберненої температури і визначено значення енергії активації окремо для золота й міді (рис. 3 і 4).

Розрахована енергія активації для золота становить 11,3 (дифузійний режим) і 33,2 кДж/моль (кінетичний режим), для міді – 8,6 (дифузій-

ний режим) і 37,5 кДж/моль (кінетичний режим) за використання плазмохімічно активованих розчинів. У разі застосування синтетичного пероксиду водню експериментальні значення енергії активації становлять 28,7 (дифузійний режим) і 40,1 кДж/моль (кінетичний режим), для міді – 21,0 (дифузійний режим) і 46,1 кДж/моль (кінетичний режим).

Отримані дані свідчать, що процес розчинення золота й міді в обох випадках протікає в області перехідної кінетики, що підтверджується результатами експериментів з визначення залежності швидкості розчинення металів від інтенсивності перемішування. Але відомо, що при аналізі кінетичних закономірностей використовують дані, які виключають вплив зовнішніх дифузійних факторів, тому, з урахуванням

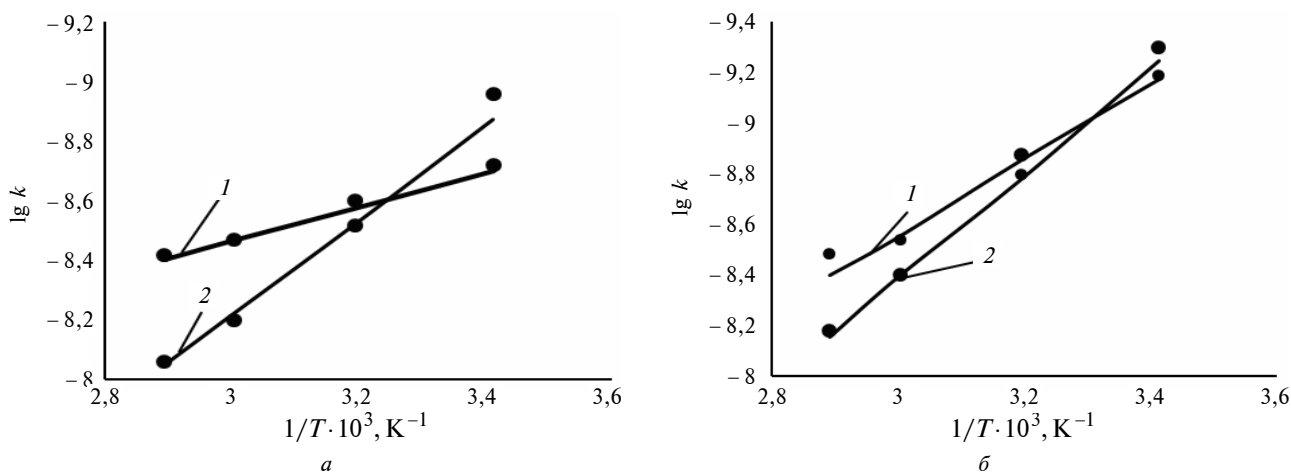


Рис. 3. Залежність логарифма константи швидкості розчинення золота від оберненої температури: *a* – використання плазмохімічно активованого розчину, *б* – використання розчину синтетичного пероксиду водню; 1 – швидкість обертання диска 4 рад/с, 2 – швидкість обертання диска 36 рад/с

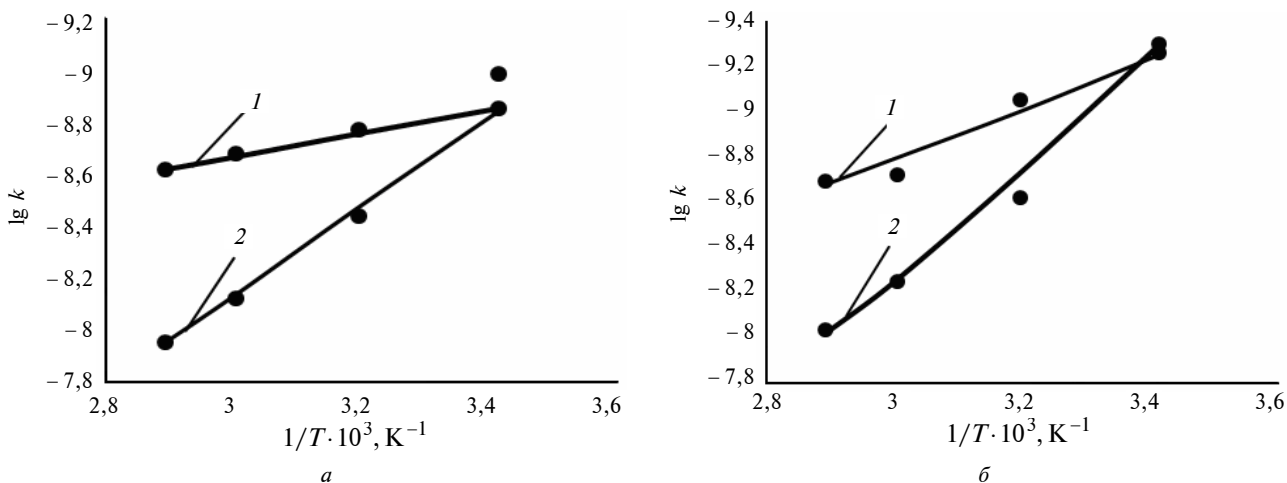


Рис. 4. Залежність логарифма константи швидкості розчинення міді від оберненої температури: *a* – використання плазмохімічно активованого розчину, *б* – використання розчину синтетичного пероксиду водню; 1 – швидкість обертання диска 4 рад/с, 2 – швидкість обертання диска 25 рад/с

зазначеного вище, енергія активації для золота й міді в плазмохімічно активованих розчинах становить 33,2 і 37,5 кДж/моль, а за використання синтетичного пероксиду водню – 40,1 і 46,1 кДж/моль відповідно. Такі значення енергій активації вказують на те, що процес протікає в кінетичному режимі, в умовах якого швидкість процесу від інтенсивності перемішування не залежить і доставка реагентів до реакційної поверхні не є визначальним фактором. Швидкість процесу контролюється хімічною взаємодією.

Порівняння значень енергій активації свідчить про перевагу використання активованих розчинів над системами з додаванням синтетичного пероксиду водню. Відомо, що чим нижча енергія активації, тим більша швидкість реакції [8]. А за використання розчинів, оброблених КНП, ці показники в середньому нижчі на 17 і 18 % для золота та міді відповідно.

Висновки

З використанням методу обертового диска встановлено основні закономірності розчинення золота й міді в системах вилуговування з використанням як окиснювача плазмохімічно

активованих розчинів і синтетичного пероксиду водню. Встановлено, що розчинення золота й міді в обох випадках характеризується перехідним типом кінетики, що підтверджується розрахованими значеннями енергії активації. Проте слід зазначити, що швидкість процесу розчинення значно вища у випадку використання розчинів, активованих за допомогою контактної нерівноважної плазми. З'ясовано, що за низьких концентрацій КУА (до $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) швидкість розчинення золота в обох випадках вища, ніж міді, що важливо з технологічної точки зору.

Однак виявлені кінетичні закономірності характеризують механізм протікання реакцій в ідеальних умовах вилуговування, оскільки при цьому як об'єкт досліджень використовуються металічні диски золота й міді. Натомість компонентний склад флотаційного рудного концентрату характеризується наявністю великої кількості різних елементів, що може певною мірою вплинути на швидкість протікання реакції розчинення золота та міді. Тому в подальшому планується дослідити ефективність дії плазмохімічно активованих систем вилуговування безпосередньо на рудний концентрат.

1. Гучетль И.С., Друкель Е.Н., Барышников Л.В. Переработка упорных золотосодержащих руд и концентратов. – М.: Ин-тут “Цветметинформация”, 1972. – 60 с.
2. Пивоваров А.А., Тищенко А.П. Неравновесная плазма: процессы активации воды и водных растворов. – Днепропетровск: Грек, 2006. – 225 с.
3. Пивоваров А.А., Воробьева М.И. Экологические аспекты выщелачивания благородных металлов из рудных концентратов // Сб. науч. статей 3-го Всеукр. съезда экологов с междунар. участием. Ч. 2. – Винница: ВНТУ, 2011. – С. 532–535.
4. Пивоваров А.А., Воробьева М.И. Стабилизация активированных растворов // Химия и химические технологии: Матер. 2-й Междунар. конф. молодых ученых ССТ-2011. – Львов: Изд-во Львовской политехники, 2011. – С. 220–221.
5. Лодейщиков В.В., Васильева А.В. Методические рекомендации по типизации руд, технологическому опробованию и картированию коренных месторождений золота. – Иркутск: Иргиредмет, 1997. – 164 с.
6. Каковский И.А., Поташиников Ю.Н. Кинетика процесса растворения. – М.: Металлургия, 1958. – 224 с.
7. *Металлургия* благородных металлов / И.Н. Масленицкий, Л.В. Чугаев, В.Ф. Борбат и др. – М.: Металлургия, 1987. – 432 с.
8. Плаксин И.Н. Металлургия благородных металлов. – М.: Металлургиздат, 1958. – 366 с.