

А. А. ПИВОВАРОВ, М. И. ВОРОБЬЕВА

СТАБИЛИЗАЦИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ ПРИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ РУДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск

Установлено, что при выщелачивании благородных металлов из упорных рудных концентратов с использованием плазмохимически активированных водных цианистых растворов, обязательным является присутствие комплексобразующего компонента. Изучено влияние концентраций добавок на скорость разложения перекисных соединений активированных растворов. Показана эффективность использования солей ортофосфорной и пирофосфорной кислоты.

Введение

Перспективы развития золотодобывающей промышленности связаны с вовлечением в промышленное производство месторождений упорных золотосодержащих руд. Наиболее экономичным способом переработки такого сырья является цианидное выщелачивание [1]. Однако сложный компонентный состав, наличие примесей и связанность извлекаемых компонентов в сульфидах делают концентраты, полученные из указанных руд, весьма упорными при извлечении из них золота цианированием. При этом, одними из основных технологических недостатков метода являются низкие показатели извлечения вкрапленного тонкодисперсного золота и длительность процесса, которая в промышленных условиях может достигать нескольких суток.

В настоящее время существует множество физико-химических методов повышения эффективности процесса цианирования [2]. Известно использование пероксида водорода для интенсификации процесса выщелачивания. Однако в связи с трудностями, вызванными его доставкой, хранением, токсичностью и взрывоопасностью этот способ не нашел промышленного применения в цианидных процессах растворения благородных металлов [3].

Указанные недостатки могут быть устранены в случае использования водного раствора, обработанного контактной неравновесной плазмой (КНП), содержащего перекисные и надперекисные соединения, радикалы и частицы, являющиеся активными компонентами при цианировании в присутствии компонентов выщелачивающего действия. На основе результатов собственных исследований установлено, что извлечение благородных металлов плазмохимически активированными растворами

способствует уменьшению длительности процесса в сравнении с традиционными технологиями цианирования и позволяет увеличить степень использования реагентов [4–6]. Вместе с тем, эффективное использование плазмохимически активированных цианистых растворов ограничено возможной потерей их реакционной способности, вследствие разложения перекисных соединений под действием окислов тяжелых металлов, присутствующих в большинстве перерабатываемых рудных концентратах.

В связи с этим, возникает вопрос стабилизации плазмохимически активированного раствора в процессе выщелачивания благородных металлов. Существует множество органических и неорганических стабилизаторов пероксида водорода, направленных на предотвращение его разложения и сохранения активности в течении длительного времени [7–9]. Значительную степень устойчивости раствора пероксида водорода можно достичь за счет поддержания кислой среды путем введения кислот, в частности серной, соляной, фосфорной, пирофосфорной, щавелевой и др. В щелочных растворах известно применение в качестве стабилизатора солей фосфорной кислоты, а именно пирофосфата, гипофосфата, метафосфата натрия, а также различных полифосфатов [10–12].

До настоящего времени не существует строго научных основ для выбора стабилизаторов различных растворов перекисных соединений, поэтому их выбор проводят преимущественно эмпирическим путем в зависимости от состава конкретного раствора и его последующего применения. Следует подчеркнуть, что все известные на сегодня стабилизаторы щелочных растворов пероксида водорода разрабатывались совсем для других процессов (в основном для приготовления отбеливаю-

щих ванн) [13]. Однако вышесказанное дает основание предполагать, что данные соединения могут оказать эффективное стабилизирующее действие на перекисные и надперекисные соединения плазмохимически активированных цианистых растворов при выщелачивании.

Таким образом, целью работы является поиск стабилизирующих добавок, предотвращающих разложение перекисных и надперекисных соединений плазмохимически активированного раствора и обеспечивающих высокую степень извлечения благородных металлов.

Методика исследований

В качестве объекта исследования использовали рудный концентрат, который по компонентному составу может быть отнесен к золотосульфидному типу. Исследования проводились с помощью экспериментальной установки, состоящей из стеклянного реактора диаметром 0,08 и высотой 0,15 м, в который помещали 0,2 л активированного цианистого раствора при соотношении твердое:раствор 1:5, и необходимую концентрацию добавки при постоянном перемешивании мешалкой и заданной температуре. Обработку воды КНП проводили с использованием лабораторной установки. Плазмохимически активированная вода обладает следующими характеристиками: в зависимости от условий обработки вода содержит 100–600 мг/л перекисных и надперекисных соединений и имеет рН от 4 до 11. Приготовление активированных цианистых растворов осуществляли введением в плазмохимически активированную воду компонентов цианирования. Определение концентрации благородных металлов проводили с помощью метода полуколичественного химико-спектрального анализа с использованием способа попеременного фотографирования спектров исследуемой пробы и рабочего стандарта. Скорость разложения H_2O_2 оценивали волюмометрически, измеряя объем выделившегося кислорода. В качестве исследуемых добавок были отобраны следующие вещества: натрий фосфорнокислый (орто) 2-х замещенный (Na_2HPO_4), калий фосфорнокислый пиро ($K_4P_2O_7$), калия кислый пирофосфат

($K_2H_2P_2O_7$), натрий оловянокислый (Na_2O_3Sn), натрий триполифосфат ($Na_5P_3O_{10}$), натрий фосфорнокислый (орто) 2-х замещенный (Na_2PO_4).

Величину стабилизирующего эффекта (S) рассчитывали по формуле:

$$S=W_0/W_n,$$

где W_0 и W_n , соответственно, скорость выделения кислорода в присутствии добавок и без них.

Результаты исследований

Эффективность применения плазмохимически активированных водных растворов при выщелачивании определяется стабильностью присутствующих в нем перекисных и надперекисных соединений. Под стабильностью подразумевается способность перекисных соединений сохранять свой активный кислород на протяжении длительного времени. В процессе цианирования на механизм разложения H_2O_2 наибольшее влияние оказывают примеси металлов переменной валентности, присутствующие в большинстве золотосодержащих рудных концентратах. Поэтому, введение соединений, способных инактивировать катализирующие действие этих соединений является необходимым условием. Однако выбор стабилизирующей добавки зависит от преобладающей концентрации в исследуемом сырье веществ, способствующих разложению перекисных соединений. В этой связи, был изучен химический состав рудного концентрата (табл. 1, рис. 1).

Данные полуколичественного спектрального (табл. 1) и рентгенофазового анализа (рис.1) свидетельствуют, что среди множества химических компонентов, присутствующих в исследуемом рудном концентрате, железо и его окислы являются основными элементами, способствующими разложению перекисных соединений плазмохимически активированного раствора. Учитывая вышесказанное и основываясь на литературных данных [7–12], в качестве стабилизирующих добавок были отобраны вещества, способные связывать ионы железа в пассивные для перекисных соединений комплексы.

Таблица 1

Химический состав рудного концентрата

Компоненты, %									
Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Fe _{общ}	Al	Mg	Ca	S _{общ}	SiO ₂
20,3	13,2	0,829	2,8	15,1	7	0,5	2	7,34	52,5
Компоненты, % 10 ⁻³									
Ba	Be	P	Cr	Pb	Sn	Ga	Ni	Y	Zn
50	0,1	<50	5	>1	0,3	1	2	н/о	50
Zr	Co	Ti	Cu	V	Ge	Mo	Li	La	Mn
15	1,5	200	50	1	0,15	70	1,5	2	150
W	Bi	Nb	Ce	Ag ⁻⁶	Au	As			
<0,5	0,3	1,5	2	5000	2	>1			

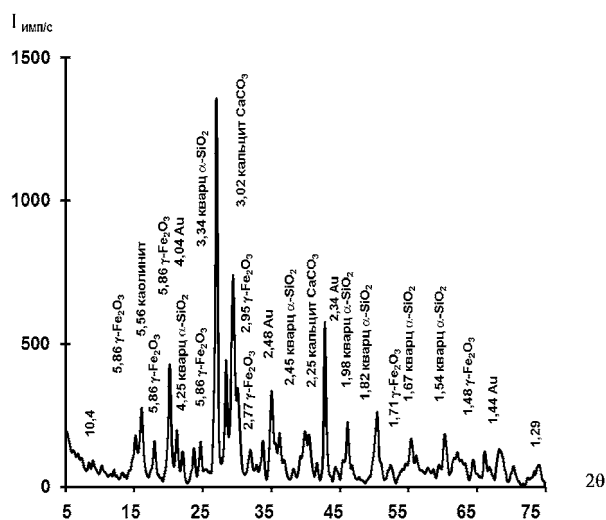


Рис. 1. Рентгенофазовая дифрактограмма исследуемого рудного концентрата

Известно, что количеством добавляемого стабилизатора определяется его активность. Как показывает практика, некоторых стабилизаторов требуется всего 0,5–1,1% [13], тогда, как других, например, станната натрия – не менее 7–10% [9]. Поэтому, в случае подтверждения стабилизирующих свойств исследуемого ряда веществ необходимо было определить концентрацию, при которых проявлялись бы их наилучшие стабилизирующие свойства и показатели выщелачивания были экономически рациональными.

Результаты экспериментальных исследований представлены в табл. 2 и на рис. 2.

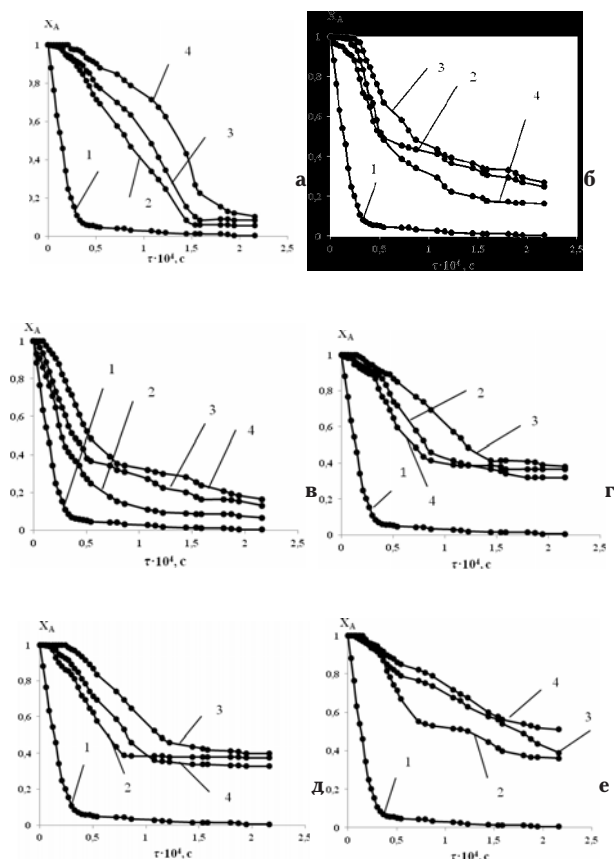


Рис. 2. Кинетические кривые разложения пероксида водорода в присутствии исследуемых добавок: а – Na_2HPO_4 ; б – $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$; в – $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$; г – $\text{Na}_2\text{O}_3\text{Sn}$; д – $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$; е – Na_3PO_4 ; 1 – без добавки; 2 – 0,2%; 3 – 0,4%; 4 – 0,6%

Таблица 2

Разложение перекисных соединений плазмохимически активированного раствора

Наименование добавки	Концентрация добавок, %	$W \cdot 10^3$ ммоль/с			S			Степень выщелачивания золота, %
		Длительность процесса, ч						
		1	3	6	1	3	6	
Без добавки	–	122,79	42,78	21,91	–	–	–	24,5
Натрий фосфорнокислый (орто) 2-х замещенный (Na_2HPO_4)	0,2	20,08	29,01	20,77	6,1	1,5	1,0	84,3
	0,4	5,58	12,54	19,73	22	3,4	1,1	88,8
	0,6	14,07	22,73	20,15	8,7	1,8	1,0	89,3
	0,2	31,00	25,83	16,01	3,96	1,16	1,36	66,1
Калий фосфорнокислый пиро ($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$);	0,4	15,50	24,80	16,53	7,92	1,7	1,32	69,9
	0,6	40,30	31,00	18,39	3,04	1,38	1,19	70,2
	0,2	80,60	39,26	20,56	1,5	1,0	1,06	85,9
Калия кислый пирофосфат ($\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$)	0,4	64,48	32,03	19,11	1,9	1,1	1,08	89,8
	0,6	37,82	29,96	18,39	2,1	1,2	1,17	89,9
	0,2	14,88	25,83	14,98	8,2	1,6	1,46	70,5
Натрий оловяноокислый ($\text{Na}_2\text{O}_3\text{Sn}$)	0,4	11,16	18,80	13,64	11,1	2,27	1,60	70,5
	0,6	24,80	26,86	13,95	4,95	1,59	1,57	70,5
	0,2	24,80	28,31	13,68	4,95	1,38	1,60	83,6
Натрий триполифосфат ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$)	0,4	6,21	21,08	13,22	19,8	2,17	1,46	86,2
	0,6	31,00	27,07	13,74	3,96	1,53	1,39	87,0
	0,2	14,88	21,28	14,05	8,25	2,02	1,55	89,2
Натрий фосфорнокислый (орто) 2-х замещенный (Na_3PO_4)	0,4	17,36	14,26	13,43	7,07	3,39	1,63	90,7
	0,6	11,16	12,40	10,47	11,00	3,76	2,03	91,2

В результате экспериментальных исследований установлено, что отсутствие комплексообразующего компонента приводит к потере реакционной способности плазмохимически активированного выщелачивающего раствора в первые минуты цианирования, а именно: через 15 мин после начала процесса выщелачивания благородных металлов содержание пероксида снижается на 36,7%, а через 50 мин на 89,2% (рис. 2, кривая 1), что, по-видимому, связано с присутствием в исследуемом рудном концентрате ионов тяжелых металлов, являющихся катализаторами гомогенного разложения перекисных и надперекисных соединений.

Введение исследуемых добавок в небольшом количестве (0,2%) в выщелачивающий раствор при взаимодействии с рудным концентратом во многих случаях оказывает стабилизирующее действие на перекисные соединения в активированном растворе, но не является достаточным для поддержания их на оптимальном уровне, в течение всего процесса. Так, через два часа после начала процесса выщелачивания, концентрация перекисных соединений уменьшается при введении добавки Na_2HPO_4 на 16%, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ на 24%, $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ на 62%. При этом скорость разложения перекисных соединений хоть и не является критической, но и не способствует эффективному использованию активированного цианистого раствора в гидрометаллургическом процессе.

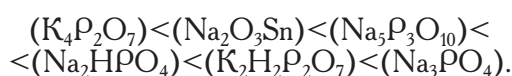
Увеличение концентрации добавок до 0,4% во всех случаях способствует повышению стабилизирующего эффекта, а для Na_2HPO_4 , $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{O}_3\text{Sn}$, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ является оптимальной (рис. 2. а-б, в-г). В присутствии вышеупомянутых стабилизаторов через час после начала реакции содержание активных компонентов уменьшается незначительно, а именно: в присутствии Na_2HPO_4 на 4,25%, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ на 11,74%, $\text{Na}_2\text{O}_3\text{Sn}$ на 8,45% и на 4,7% при введении $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$. Через 3 ч ведения процесса эти данные составляют 28,76%, 56,34%, 42,72% и 47,89% соответственно. Очевидно, что содержание стабилизаторов на уровне 0,4% достаточно для связывания ионов тяжелых металлов, содержащихся в рудном концентрате, в комплексные соединения. Дальнейшее увеличение концентрации вышеперечисленных добавок до 0,6% приводит к снижению стабильности активных компонентов в цианистом растворе.

Для таких добавок как $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и Na_3PO_4 технологически рациональным является их содержание в количестве 0,6% (рис. 2, д, е). При этом значение стабилизирующего эффекта через час и три составляет 2,1 и 11; 1,2 и 3,7 соответственно (табл. 2).

Сравнение данных (табл. 2) степени извлечения золота из рудного концентрата в присутствии и отсутствии стабилизирующих добавок, свидетельствует об эффективности применения исследуемого ряда соединений, в качестве стабилизирующей

добавки перекисных соединений плазмохимически активированных цианистых растворов. Согласно полученным результатам, введение комплексообразующих компонентов в реагирующую систему увеличивает степень выщелачивания золота в 2,8–3,6 раза в сравнении с использованием не стабилизированных активированных растворов. При этом высокая степень извлечения золота из рудного концентрата достигается при добавлении солей ортофосфорной и пиррофосфорной кислоты, а именно натрия фосфорнокислого (орто) 2-х замещенного (Na_3PO_4) и калия кислого пиррофосфата ($\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$). Так, при концентрации Na_3PO_4 и $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ на уровне 0,4–0,6% степень извлечения золота составляет 90,7–91,2% и 89,8–89,9%, соответственно. Менее эффективными, но все же способствующими достаточно высоким показателям извлечения золота являются натрий фосфорнокислый (орто) 2-х замещенный (Na_2HPO_4) и натрий триполифосфат ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$). Их присутствие в растворе в количестве 0,6% способствует извлечению золота на уровне 87,0–89,3%, соответственно.

Согласно полученным результатам, стабилизирующее действие исследуемых комплексообразующих компонентов на перекисные соединения плазмохимически активированного цианистого раствора имеет следующую зависимость:



Выводы

В работе установлено, что присутствие комплексообразующих компонентов в реагирующей системе является обязательным для предотвращения разложения перекисных соединений плазмохимически активированного цианистого раствора металлов переменной валентности, присутствующими в золотосодержащем рудном концентрате. Определено влияние концентрации исследуемых добавок на скорость разложения перекисных соединений. Установлено, что использование солей ортофосфорной и пиррофосфорной кислоты является наиболее эффективным и способствует высокой степени извлечения золота.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зеленов В.И., Барышников И.Ф., Штринева З.М. Практика обработки золотых руд с использованием цианирования. — М.: Цветметинформация, 1968. — 376 с.
2. Зеленов В.И., Шедрин А.Н. Пути совершенствования технологии переработки золото- и серебросодержащих руд. Обз. инф. // ВНИИ экон. Минерал. Сырья и геол.- развед. работ ВИЭМС. « 1986. « С.40.
3. Пивоваров А.А., Тищенко А.П. Неравновесная плазма: процессы активации воды и водных растворов. —

Днепропетровск: Грек, 2006. — 225 с.

4. Пивоваров А.А., Воробьева М.И. Экологические аспекты выщелачивания благородных металлов из рудных концентратов // Сб. научных статей 3-го всеукраинского съезда экологов с международным участием. — Ч.2. — Винница: ВНТУ. — 2011. — С.532-535.

5. Пивоваров А.А., Воробьева М.И. Особенности выщелачивания благородных металлов из рудных концентратов активированными растворами // Химия и химические технологии: Сб. тез. 4-й Международной конф. — Днепропетровск: УГХТУ, 2011. — С.129.

6. Пивоваров А.А., Воробьева М.И. Стабилизация активированных растворов // Химия и химические технологии: Материалы 2-й Международной конференции молодых ученых ССТ-2011. — Львов: изд-во львовской политехники, 2011. — С.220-221.

7. Перекись водорода и перекисные соединения / Ред. М. Е. Позина. М.-Л., 1951. — 457 с.

8. Шумб У., Сеттерфилд Ч., Вентворс Р. Перекись водорода / Ред. А.И. Горбанева. М.: ИЛ. — 1958.

9. Пат. 3114606 США, МКИ CL 23"207.5. Stabilization of hydrogen peroxide / Robert E., Meeker I., Berkeley G., Calif. — № 184869; Заявл. 30.03.1960; Опубл. 17.12.1963. Бюл. № 3. — 2 с.

10. Пат. 4915781 США, МКИ C 09 G 13/06. Stabilized hydrogen peroxide compositions / Bruce A., Bohnen B., Kurt E., Rodney K. Stacy. — № 224803. Заявл. 27.07.1988; Опубл. 10.04.1990. Бюл. № 2. — 7 с.

11. Пат. 3781409 США, МКИ CI 423/273. Stabilization of hydrogen peroxide / Theodore F. Miraday, Kendall Park, Kenneth J., Little Falls, — № 230067. Заявл. 28.02.1972; Опубл. 25.12.1973. Бюл. № 7. — 6 с.

12. Пат. 7341636 США, МКИ CI. 134/42. Stabilization of alkaline hydrogen peroxide / Xue Wang., Keight Robert Genco. — № 1654845. Заявл. 18.01.2007; Опубл. 11.03.2008. Бюл. № 5. — 9 с.

13. Стабилизация растворов перекиси водорода в щелочной среде / Г.Н. Чтевская, В.Г. Фомичев, Н.Е. Ковченко, Н.К. Хорева // Технология пол. орган. продукт. и перекиси водорода. — Л. — 1986. — С.59-61.

Поступила в редакцию 31.01.2012