

КІНЕТИКА РОЗЧИНЕННЯ ЗОЛОТА ТА МІДІ В ПЛАЗМОХІМІЧНО АКТИВОВАНИХ РОЗЧИНАХ У ПРИСУТНОСТІ ГІДРОКСИДУ АМОНІЮ

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпропетровськ

Надані результати досліджень кінетичних закономірностей розчинення золота та міді в плазмохімічно активованих системах вилуговування в присутності гідроксиду амонію. Встановлено вплив основних технологічних параметрів (концентрації реагентів, температури та інтенсивності перемішування) на швидкість розчинення зазначених металів.

Введення

Основу сучасної технології перероблення золотовмісних руд та концентратів складає процес ціаністого вилуговування дорогоцінних металів [1]. Однак існує категорія упорних руд, пряме ціанування яких взагалі неможливе без залучення додаткових технологічних операцій або пов'язане з низькими показниками вилучення золота та срібла. Відповідно до гірничорудної класифікації [2] до числа упорних відносяться золотовмісні руди що вміщують мідь, особливістю яких є те, що мідь в них розглядається не тільки як супутній цінний компонент, а ще в більшій мірі як шкідлива мінеральна домішка, що ускладнює процес ціанування через високі витрати комплексоутворюючого ціаніду і труднощі у виділенні золота з розчинів. На сьогоднішній день пошук способів перероблення руд та концентратів даного типу з високими технологічними показниками складає одну з головних проблем сучасної гідрометалургійної промисловості.

Одним із способів підвищення ефективності ціанування упорних рудних концентратів є застосування розчинів, оброблених дією контактної нерівноважної плазми [3]. Внаслідок оброблення води в рідині формуються пероксидні та надпероксидні сполуки, радикали та частки, які під час ціанування концентрату виступають в якості окиснювальних компонентів.

Результати попередніх досліджень свідчать, що використання плазмохімічно активованих розчинів сприяє інтенсифікації процесу вилуговування золота за рахунок скорочення часу перероблення та підвищення показників такого процесу, при зменшенні кількості реагентів в порівнянні з традиційними методами ціанування. Однак при цьому слід зазначити, що через присутність в досліджуваному концентраті значної кількості міді витрати комплексоутворюючого агента (КУА), складають вагомую статтю витрат при вилуговуванні [4,5].

Підвищити ефективність ціанування концентратів за рахунок зниження витрат на КУА, у відповідності до роботи [6], можна за допомогою

© О.А. Півоваров, М.І. Воробійова, 2012

присутності аміачного розчину в системах ціанування (АЦ).

З літературних джерел відомі приклади використання процесу АЦ в промисловості [7]. Досвід роботи золотопереробних фабрик підтверджує можливість використання аміачних розчинів у разі вилуговування дорогоцінних металів з упорних руд та концентратів, але в той же час свідчить про ряд складнощів при реалізації АЦ в промислових масштабах. В літературі відсутня інформація щодо застосування під час АЦ в якості окиснювального компоненту будь якого іншого реагенту окрім кисню.

Враховуючи вище зазначене, метою даної роботи є дослідження кінетичних особливостей процесу ціанування дорогоцінних металів з використанням плазмохімічно активованих розчинів в присутності домішок речовин, що містять аміачну складову.

Методика експерименту

Кінетика процесу вивчалася з використанням методу обертового диску відповідно до методики [8]. Обертовий диск, як поверхня реакції, характеризується важливою особливістю: товщина пограничного дифузійного шару є превалюючою на всій поверхні диска і, як наслідок, умови транспортування реагентів у будь яку точку поверхні, незалежно від відстані її до осі обертання диску, рівні, тобто створюється рівнодоступна поверхня переважно для дифузійного проникнення реагентів до компонентів вилуговування.

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

Розрахунок питомої швидкості розчинення виконували за формулою [8]

$$v = \nu / (S \cdot \tau), \quad (1)$$

де ν — питома швидкість розчинення металу, моль·см⁻²·с⁻¹; ν — кількість розчиненого металу, моль; S — площа поверхні диску, см²; τ — тривалість розчинення, с.

Розрахунок константи швидкості реакції розчинення виконували за формулою [8]

$$K=v/(C \cdot n^{0.5}), \quad (2)$$

де k — константа швидкості реакції, $\text{см} \cdot \text{рад}^{-1/2} \cdot \text{с}^{-1/2}$; V — питома швидкість розчинення металу, $\text{моль} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$; C — концентрація ціаніду, моль/л ; $n^{0.5}$ — швидкість обертання диску, $\text{рад}^{1/2} \cdot \text{с}^{-1/2}$.

Оброблення води контактною низькотемпературною нерівноважною плазмою виконували з використанням лабораторної установки [3]. Плазмохімічно активована вода містить $100\text{--}600$ мг/л пероксидних і надпероксидних сполук і має рН від 4 до 11. Приготування активованих ціаністих розчинів здійснювали введенням в плазмохімічно активовану воду компонентів ціанування. В якості речовини, що містить аміачну складову використовували розчини гідроксиду амонію, розведені до необхідної концентрації.

Результати та їх обговорення

Розчинення золота та міді в ціаністих розчинах, як відомо, процес гетерогенний і тому концентрації реагентів, температура та інтенсивність перемішування є основними факторами, що впливають на загальний характер процесу. В роботі надані дослідження впливу вище зазначених технологічних параметрів на кінетику розчинення золота та міді в аміачноціаністих розчинах.

Дослідження кінетики розчинення золота та міді на основі плазмохімічно активованих аміачноціаністих розчинів виконано в порівнянні з активованими ціаністими розчинами.

Дослідження залежності швидкості розчинення золота та міді від концентрації ціаніду калію здійснювали в діапазоні концентрацій $(0,5\text{--}3,0) \cdot 10^{-2}$ моль/л , концентрації NaOH $0,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л , концентрації NH_4OH $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л , швидкості обертання диску 4 рад/с та при температурі 298 К. Результати досліджень надано на рис. 1.

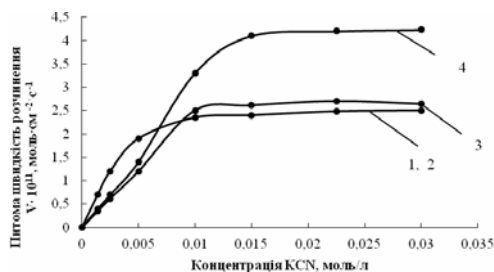


Рис. 1. Залежність питомої швидкості розчинення золота і міді від концентрації ціаністого калію в плазмохімічно активованих розчинах: 1 — золото в ціаністому розчині; 2 — золото в аміачноціаністому розчині; 3 — мідь в аміачноціаністому розчині; 4 — мідь в ціаністому розчині

З результатів досліджень встановлено, що в ціаністих системах вилуговування в інтервалі концентрацій КУА $(1,4\text{--}5,0) \cdot 10^{-3}$ моль/л спостері-

гається лінійна залежність між питомою швидкістю розчинення золота і концентрацією ціаністого калію. При подальшому збільшенні концентрації питома швидкість розчинення залишається практично постійною, що, очевидно, можна пояснити надмірною концентрацією ціаністого калію в реакційному об'ємі за відношенням до окиснювальних компонентів активованого розчину [8]. Сталість залежності між питомою швидкістю розчинення золота і концентрацією ціаніду в області $(1,4\text{--}5,0) \cdot 10^{-3}$ моль/л свідчить про те, що процес розчинення є реакцією першого порядку відносно вихідного KCN .

Питома швидкість розчинення міді прямо пропорційна концентрації ціаніду до $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л , отже, гетерогенна реакція також, вірогідно, має перший порядок в даному діапазоні концентрацій. Встановлено, що при концентраціях KCN $(1,4\text{--}6,0) \cdot 10^{-3}$ моль/л питома швидкість розчинення міді нижче в порівнянні із золотом. Однак, при збільшенні концентрації комплексоутворюючого агенту (КУА) до $(1,0\text{--}1,5) \cdot 10^{-2}$ моль/л питома швидкість розчинення міді в $1,2\text{--}1,5$ раз перевищує як таку для золота, а при концентрації понад $1,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л питома швидкість розчинення міді практично не змінюється, внаслідок того, що процес лімітується концентрацією окиснювача.

Комплекс досліджень впливу концентрації комплексоутворюючого агенту на швидкість процесу був також проведений для золота та міді в аміачноціаністому розчині на основі плазмохімічно активованої води (рис. 1, криві 2, 3). Аналіз графічних даних свідчить, що динаміка розчинення золота в аміачноціаністих розчинах аналогічна динаміці розчинення в ціаністих розчинах; швидкість розчинення прямопропорційно зростає при зростанні концентрації KCN до $0,005$ моль/л , а при подальшому збільшенні КУА залишається практично постійною.

Питома швидкість розчинення міді в аміачноціаністих розчинах в $1,1\text{--}1,3$ рази нижча в порівнянні з ціаністими при підвищенні кількості комплексоутворюючого компоненту. Цей факт, очевидно, пов'язаний з утворенням разом з ціаністими комплексами міді ди- та тетраамінних комплексів міді, які характеризуються меншою розчинністю. Проте встановлено, що аналогічно ціаністим в аміачноціаністих системах вилуговування в області низьких концентрацій КУА $(1,4\text{--}5,0) \cdot 10^{-3}$ моль/л питома швидкість розчинення міді нижча ніж золота, а в діапазоні концентрацій $(1,0\text{--}3,0) \cdot 10^{-2}$ моль/л питома швидкість розчинення міді зростає на відміну від золота (рис. 1. крива 3).

За результатами проведених досліджень для подальшого вивчення впливу інших технологічних факторів на процес розчинення золота та міді в активованих аміачноціаністих розчинах використовували концентрацію КУА $0,005$ моль/л , що важливо з технологічної точки зору, бо забезпе-

чує більшу швидкість розчинення золота ніж міді.

Вплив гідродинамічного режиму на кінетику процесу розчинення золота та міді представлено на рис. 2.

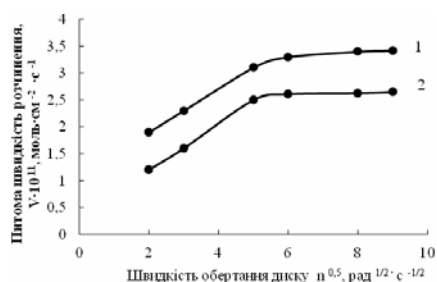


Рис. 2. Залежність питомої швидкості розчинення золота та міді в плазмохімічно активованих розчинах у присутності аміаку від інтенсивності перемішування: 1 – золото; 2 – мідь

Аналіз отриманих даних свідчить про те, що процес розчинення золота та міді в плазмохімічно активованих аміачноціаністих розчинах протікає в області перехідної кінетики. Так при значенні кутової швидкості обертання до 36 рад/с для золота та до 25 рад/с для міді питома швидкість розчинення золота та міді зростає пропорційно до числа обертів диска. Стадією, що лімітує даний процес, є доставка реагентів до поверхні диска або відвід продуктів реакції, що утворюються. При подальшому збільшенні кутової швидкості процес переходить в кінетичну область, в якій питома швидкість розчинення золота та міді не залежить від інтенсивності перемішування та визначається швидкістю протікання хімічної реакції.

Одним з головних компонентів реагуючої системи є гідроксид амонію, тому доцільним було дослідити залежності швидкості розчинення золота та міді в активованих аміачноціаністих розчинах від його концентрації. Експерименти виконували в широкому діапазоні концентрацій NH_4OH 0,02–0,30 моль/л. Отримані результати наведено на рис. 3.

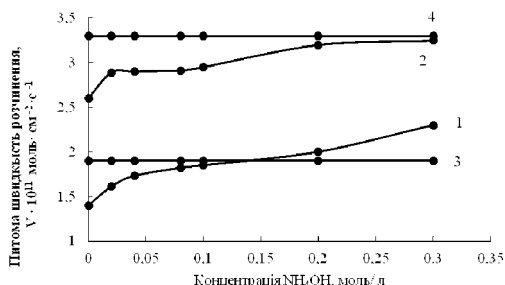
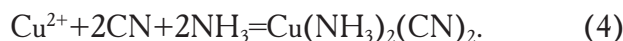


Рис. 3. Залежність питомої швидкості розчинення міді та золота активованими ціаністими розчинами від концентрації аміаку: 1 – Cu швидкість обертання диска 4 рад/с; 2 – Cu швидкість обертання диска 25 рад/с; 3 – Au швидкість обертання диска 4 рад/с; 4 – Au швидкість обертання диска 36 рад/с

Надані дані залежності впливу концентрації гідроксиду амонію на питому швидкість розчинення золота в активованих аміачноціаністих розчинах як в кінетичній, так і в дифузійній областях свідчать, що аміак не приймає безпосередньо участі в реакції розчинення золота. Питома швидкість розчинення металу практично не змінюється з підвищенням концентрації реагенту. Реакції мають нульовий порядок за NH_4OH .

Для міді спостерігається інша закономірність. Так при збільшенні концентрації гідроксиду амонію питома швидкість розчинення металу зростає. Виходячи з літературних даних [10–13], гідроксид амонію виступає в якості додаткового розчинника міді з утворенням комплексу змішаного складу $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_2$ [9]. Така залежність має місце в дифузійній та кінетичній областях. Відповідно до [10–12], можна припустити, що при розчиненні міді в аміачноціаністому розчині комплекс утворюється відповідно до реакцій (2–4):



Відомо, що для комплексного дослідження кінетики гетерогенних процесів необхідним є встановлення залежності швидкості процесу від температури. Вплив температури на швидкість розчинення золота та міді в активованих аміачноціаністих розчинах виконували в широкому інтервалі температур при концентраціях KCN – 0,005 моль/л, NH_4OH – 0,01 моль/л. Результати досліджень надано в таблиці.

За формулою (2) обчислено значення константи швидкості реакції розчинення металевого золота і міді. За рівнянням Арреніуса побудовано графіки залежності логарифму константи швидкості хімічної реакції від оберненої температури і визначено значення енергії активації окремо для золота та міді (рис. 4).

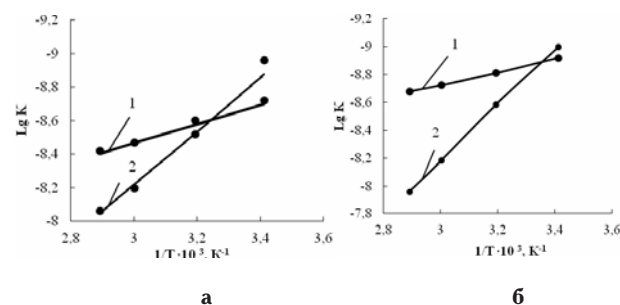


Рис. 4. Залежність логарифму константи швидкості розчинення золота від оберненої температури в активованих аміачноціаністих розчинах: а – золото; швидкість обертання: 1–4 рад/с, 2 – 36 рад/с; б – мідь; швидкість обертання: 1 – 4 рад/с, 2 – 25 рад/с

Температура, К	Золото		Мідь	
	Швидкість розчинення 10^{11} моль/(см ² ·с)	Константа швидкості реакції $\cdot 10^9$	Швидкість розчинення 10^{11} моль/(см ² ·с)	Константа швидкості реакції 10^9
Швидкість обертання диска 4 рад/с			Швидкість обертання диска 4 рад/с	
293	1,9	1,9	1,2	1,2
313	2,5	2,5	1,6	1,6
333	3,4	3,4	1,9	1,9
353	3,8	3,8	2,1	2,1
Швидкість обертання диска 36 рад/с			Швидкість обертання диска 25 рад/с	
293	3,3	1,1	2,5	1,0
313	9,1	3,0	6,5	3,36
333	19	6,3	16,5	7,28
353	26	8,6	26,5	11,1

Розрахована енергія активації для золота складає 11,3 кДж/моль (дифузійний режим) і 33,2 кДж/моль (кінетичний режим), для міді 8,8 кДж/моль (дифузійний режим) і 38,6 кДж/моль (кінетичний режим) при використанні плазмохімічно активованих розчинів у присутності аміаку.

Висновки

Методом обертаючого диска встановлено основні закономірності розчинення золота та міді в плазмохімічно активованих системах видуговування в присутності гідроксиду амонію. Встановлено, що розчинення золота та міді характеризується перехідним типом кінетики, що підтверджується розрахованими значеннями енергій активацій. Встановлено, що при низьких концентраціях до 0,007 моль/л комплексоутворюючого компоненту швидкість розчинення золота вище, ніж швидкість розчинення міді, що важливо з технологічної точки зору. Показано, що швидкість розчинення золота не змінюється з підвищенням концентрації гідроксиду амонію.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Плаксин И. Н. *Металлургия благородных металлов*. – М.: Metallurgizdat, 1958. – 798 с.
2. Лодейщиков В.В., Васильева А.В. *Методические рекомендации по типизации руд, технологическому опробованию и картированию коренных месторождений золота*. – Иркутск: Ирригиредмет, 1997. – 164 с.
3. Пивоваров А.А., Тищенко А.П. *Неравновесная плазма: процессы активации воды и водных растворов*. – Днепропетровск: Грэк, 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 междунар. участием. – Ч.2. – Винница: ВНТУ. – 2011. – С.532-535.

5. Пивоваров А.А., Воробьева М.И. *Стабилизация активированных растворов // Химия и химические технологии: Материалы 2-й Междунар. конф. молодых ученых ССТ-2011*. – Львов: изд-во львовской политехники, 2011. – С.220-221.

6. Лодейщиков В.В. *Технология извлечения золота и серебра из упорных руд: В 2-х томах*. – Иркутск: ОАО «Ирригиредмет», 1999. Т.1. – 342 с.; Т.2. – 452 с.

7. Лодейщиков В.В. *Техника и технология извлечения золота из руд за рубежом*. – М.: Металлургия, 1973. – 287 с.

8. Каковский И.А., Поташиников Ю.Н. *Кинетика процесса растворения*. – М.: Металлургия, 1958 – 224 с.

9. Muir D.M., La Brooy S.R. *Recovery of Gold from copper-bearing ores // Gold forum on Technology and Practices: World Gold 1989*. – Littleton, Colorado, USA. – 1989. – P.363-374.

10. *The mechanism of the ammonia-cyanide system for leaching copper-gold ores / D.M. Muir, S.R. La Brooy, T. Deng, P. Singh. // Hydrometallurgy. Fundamentals, Technology and Innovation*. – 1993. – P.325-329.

11. Сергеева А.Н., Павленко Л.И. *Об аммиоциановых комплексных соединениях меди состава $[Cu(NH_3)_n][Cu_2(CN)_4(NH_3)_2]$ // Журн. неорг. химии*. – 1967. – Т.12. – № 8. – С.2063-2068.

12. Dawson T.N., La Brooy S.R., Ritchie I.M. *Copper-gold ore leaching: kinetic study on the ammoniacal cyanidation of copper, chalcocite and chalcopyrite // The Australasian Institute of Mining and Metallurgy: In: Proceedings 1997 AusIMM Annual Conference*. – Melbourne, 1997. – P.291-297.

13. La Brooy, S.R. *Copper-gold ore treatment options and status // In: Proceedings, Randol Gold Conference, Vancouver*. – 1992. – P.173-177.

Поступила в редакцію 5.05.2012