

УДК 669.213.6

Б. К. КЕНЖАЛИЕВ, М. М. ИГНАТЬЕВ, Г. В. СЕМЕНЧЕНКО, А. К. КОЙЖАНОВА, Н. Ф. РАЗИНА

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССОВ РАСТВОРЕНИЯ МЕДИ В МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ МЕТОДОМ ВРАЩАЮЩЕГОСЯ ДИСКА

Уточнены кинетические характеристики двух систем растворения меди – химической и биохимической с использованием гетеротрофных бактерий «Т-10 ИМиО» в сравнительном плане. Установлено, что добавление в цианистые растворы гетеротрофных бактерий и их метаболитов положительно сказывается на скорости растворения меди, при этом их роль как поверхностно-активных агентов заключается в снижении поверхностного натяжения на границе разделов различных фаз цианирования, а также в повышении проницаемости пленок промежуточных продуктов реакций, что приводит к интенсификации процесса растворения металлов.

Скорость и механизм процесса растворения меди, как и других цветных металлов, в цианистых растворах изучались многими авторами [1]. Однако полученные ими выводы из-за методики постановки опытов далеко не всегда однозначны. С одной стороны, считается, что фактором, контролирующим скорость процесса растворения, является скорость химической реакции, протекающей на поверхности растворяющегося металла, с другой – наиболее медленным этапом признается скорость диффузии реагентов (цианида и кислорода) к этой поверхности, а с третьей – исходя из теории локальных короткозамкнутых элементов особое внимание обращается на процесс восстановления кислорода.

В большинстве случаев в качестве растворимого образца применялся цилиндр, вращающийся вокруг вертикальной оси, или диск, который закреплялся неподвижно либо подвешивался на крючке, тогда как раствор перемешивался мешалкой с лопастями произвольной формы; реже проводилось растворение металла без перемешивания раствора либо агитация пластинки или порошка в колбе с раствором. Условия данных опытов отличались сложными гидродинамическими условиями, затрудняющими количественный анализ полученных результатов. Наиболее объективную картину при изучении скорости растворения меди, серебра и золота в цианистых растворах в сравнительном плане, что позволяет отметить некоторые общие черты кинетики процессов их растворения, можно получить при использовании метода вращающегося диска [1].

Целью наших исследований явилось уточнение кинетических характеристик двух систем

растворения меди – химической и биохимической с использованием гетеротрофных бактерий «Т-10 ИМиО» в сравнительном плане.

Нами была применена методика растворения вращающегося диска [2]. Технологический процесс при этом не моделируется, но обеспечивается очень хорошая воспроизводимость опытов, количественно могут быть учтены гидродинамический режим (интенсивность перемешивания) и влияние переменных факторов (состав раствора, температура) на скорость растворения, на основании чего можно сделать ряд практических выводов. Величина константы скорости реакции растворения вычислялась из 2–4 значений скоростей растворения (например, для различных концентраций цианида, различного числа оборотов диска и т.д.), т.е. из 10–20 и более независимых определений, что обеспечивает еще большую надежность полученных данных. Параллельное изучение скорости растворения меди, серебра и золота, трех металлов-аналогов, находящихся в одной группе периодической системы, должно полностью устранить все элементы случайности и позволить получить некоторые дополнительные выводы о характере процесса.

Реакция растворения меди аналогична реакции растворения меди: кинетические кривые линейны, процесс протекает в диффузионном режиме в интервале скоростей вращения диска 0,5–6,1 об/с; скорость растворения прямо пропорциональна числу оборотов диска в степени 0,5; имеются две области – контролируемая диффузией цианида и контролируемая диффузией кислорода; в обеих областях реакции имеют первый порядок [3].

Скорость реакции определялась путем периодического отбора проб раствора. Расчет скорости растворения проводился по количеству золота и меди, перешедшему в раствор с  $1,1 \text{ см}^2$  поверхности диска в 1 с (с учетом металла, содержащегося в отобранных пробах), т.е. по формуле  $V = Q/St$   $\text{г} \cdot \text{моль} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ . Эта удельная скорость растворения не зависит от общего объема раствора [1, 4].

В первой серии опытов изучалась зависимость скорости растворения меди ( $v$ ,  $\text{г} \cdot \text{моль} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ) от концентрации цианида в растворе (химическая система растворения). Концентрация цианида натрия ( $\text{NaCN}$ ) ( $v \cdot 10^{-3} \text{ г} \cdot \text{моль} / \text{дм}^3$ ) – 4, 8, 12; концентрация щелочи  $\text{NaOH}$  –  $40 \text{ г} / \text{дм}^3$ ; скорость вращения диска (об/с) – 0,5; 2,5; 6,1; площадь поверхности диска –  $1 \text{ см}^2$ , длительность проведения опытов – 8 и 16 ч, температура  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Результаты опытов помещены на рис. 1. При

растворении меди наблюдается обратная зависимость по сравнению с золотом: с увеличением числа оборотов диска скорость растворения металла увеличивается. В отношении длительности опыта результаты аналогичны таковым при растворении меди. Стационарный потенциал этой серии опытов составлял  $+0,7 - +0,8 \text{ В}$ .

Во второй серии опытов изучалась биохимическая система растворения меди. Условия проведения опытов аналогичные, с той лишь разницей, что в данных опытах использовалась культуральная жидкость гетеротрофных бактерий «Т-10 ИМиО» с концентрацией бактерий  $10^8 \text{ кл} / \text{см}^3$ . Результаты опытов приведены на рис. 2. Стационарные потенциалы этой системы растворения составляли  $(+0,7) - (+0,9) \text{ В}$ .

Как видно из приведенных иллюстраций, характер зависимости скорости растворения меди

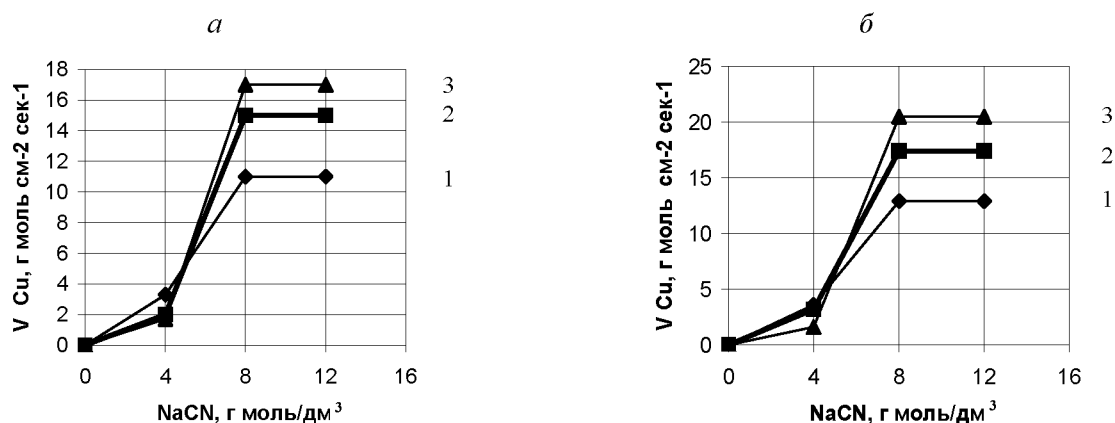


Рис. 1. Зависимость скорости растворения меди от концентрации цианида и числа оборотов диска (об/с): 1 – 0,5; 2 – 2,5; 3 – 6,1; а – 8 ч, б – 16 ч

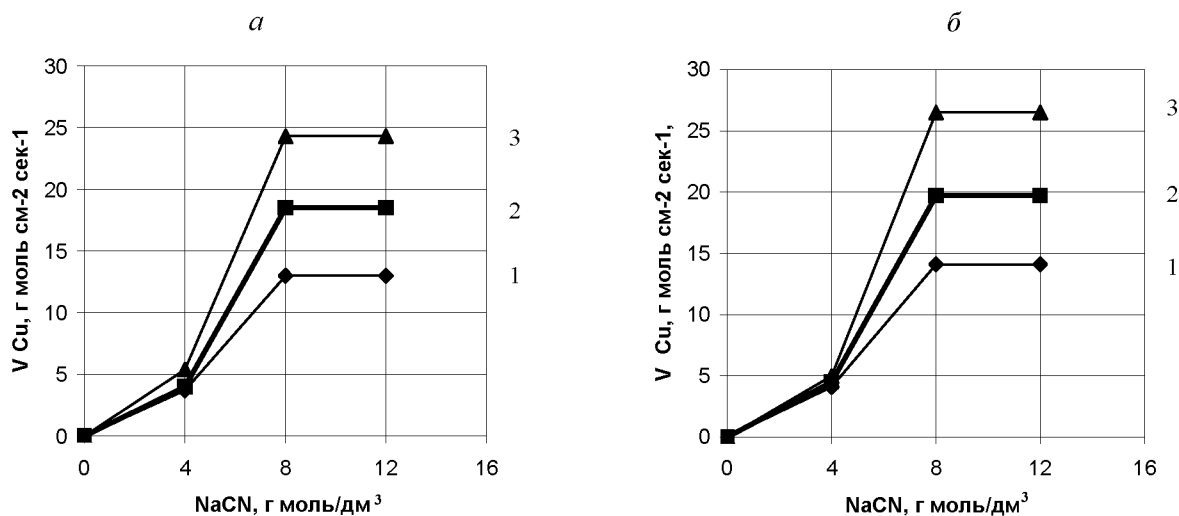


Рис. 2. Зависимость скорости биохимического растворения меди от концентрации цианида и числа оборотов диска (об/с): 1 – 0,5; 2 – 2,5; 3 – 6,1; а – 8 ч, б – 16 ч

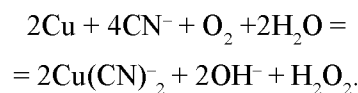
от концентрации цианида в среде при добавлении бактерий и их метаболитов не изменился, влияние бактерий и их метаболитов проявляется в увеличении скорости растворения на 9–52 %. Наиболее выражено это влияние при экспозиции опыта 8 ч и скорости вращения диска 6,1 об/с. Стационарный потенциал растворения увеличивается на 0,1 В. Добавление в цианистые растворы гетеротрофных бактерий и их метаболитов положительно сказывается на скорости растворения меди.

Обсуждая полученные данные в сравнении с литературными, можно отметить, что скорость растворения меди зависит от числа оборотов диска, на поверхности которого образуются фигуры травления, экспериментальная энергия активации которых лежит в пределах 3,2–3,66 ккал/моль, что характерно для диффузионных процессов. При этом, как показали исследования И. А. Каковско-го [1], на поверхности меди в растворе образуются пленки промежуточных продуктов реакций, содержащие неотмываемый цианид типа (MeCN) и оксиды меди. Характер действия этих пленок пока не совсем ясен, хотя известно, что пленки проницаемы и лишь немного тормозят доступ кислорода к поверхности металла. Кислород диффундирует сквозь капилляры, заполненные раствором, что создает дополнительное диффузионное сопротивление, зависящее от толщины пленки. Толщина пленки на поверхности меди составляет 1000 условных монослоев (в 10 раз толще, чем на серебре), тем не менее она более проницаема, в результате чего скорость ее растворения достигает 87,5 % в допредельной области [1].

Образованием пленок на поверхности благородных металлов при их растворении в цианистых растворах можно объяснить так называемую «утомляемость» цианистых растворов – уменьшение скорости растворения металлов при повышении содержания комплексов тяжелых металлов в рабочих цианистых растворах.

Представляет интерес подсчет соотношения между количеством цианида и кислорода, вступающих в реакцию с металлами, т.е. полноту использования окислительной способности кислорода. Большинство исследователей, изучавших этот вопрос, отметило отсутствие четкого излома кривой, который позволяет надежно определить истинную величину предельной концентрации цианида на приводимых графиках зависимости

скорости растворения от концентрации цианида. Причина этого в том, что исследования проводились на неравнодоступной поверхности, на которой толщина образующейся пленки была неодинакова в разных местах. В результате растворение меди в цианистом растворе протекает без особых осложнений согласно первой стадии уравнения



Влияние пленок промежуточных продуктов при растворении благородных металлов, изученное методом радиоактивных индикаторов, позволило установить зависимость толщины и скорости роста пленки от концентрации цианида, интенсивности перемешивания и температуры. Пленка растет постепенно, достигая постоянной толщины через 1–3 ч. Повышение интенсивности перемешивания в допредельной области сопровождается утолщением пленки от 20 до 70 монослоев, тогда как в запредельной области при избытке цианида эффект обратный: с увеличением числа оборотов толщина пленки уменьшается и при 1180 об/мин пленка полностью растворяется. При повышении температуры пленка утоньшается. В отличие от пленок на серебре толщина цианидной пленки на меди с повышением концентрации цианида вначале увеличивается, а затем уменьшается. Кроме того, цианидные пленки на меди, как показали электронографические и микроскопические исследования, имеют не сплошной, а локальный характер. Они рыхлые, хорошо проницаемые и не вызывают серьезных диффузионных осложнений. При избытке кислорода они имеют темно-коричневый цвет, состоят из простого цианида, окиси и закиси (в слоях, прилегающих к металлу). При повышении концентрации цианида на меди остается только простой цианид.

Добавление в цианистые растворы гетеротрофных бактерий и их метаболитов положительно сказывается на скорости растворения меди, при этом их роль как поверхностно-активных агентов заключается в снижении поверхностного натяжения на границе разделов различных фаз цианирования, а также в повышении проницаемости пленок промежуточных продуктов реакций, что приводит к интенсификации процесса растворения металлов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. *Каковский И.А., Холманских Ю.Б.* Изучение кинетики процесса цианирования меди и золота // Известия АН СССР. ОТН. Metallургия и топливо. 1960. № 5. С. 207-218.
2. *Игнатьев М.М., Койжанова А.К., Кенжалиев Б.К., Семенченко Г.В.* Определение кинетических параметров процессов растворения золота в модельных системах методом вращающегося диска // КИМС. 2006. (в печати).
3. *Каковский И.А., Поташиников Ю.М.* Кинетика процессов растворения. М.: Metallургия, 1975. 224 с.
4. *Мельвин-Хьюз Е.А.* Кинетика реакций в растворах. ГОНТИ НКТП, 1939.

### Резюме

Химиялық және гетеротрофты «Т-10 ИМиО» бактериясын қолдана отырып, биохимиялық еру жүйелерін

салыстыру негізінде мыстың еруінің кинетикалық сипаттамалары екі жүйеде салыстырмалы түрде жүргізілді.

Цианисті ерітінділерге гетеротрофты бактерия және оның метаболиттерін қолданған кезде, мыстың еру жылдамдығы едәуір өсті, осыдан кейін олардың ықпалымен беттік белсенді агенттер секілді цианирлеудің әртүрлі фазаларының шекара бөліктеріндегі беттік тартылыстары төмендеді, сондай-ақ реакцияның аралық өнімдері қабықшаларының өткізгіштігі артқан сайын, металдарды еріту процесінің индтенцификациясына алып келеді.

*Институт металлургии  
и обогащения МОН РК,  
г. Алматы*

*Поступила 04.04.06г.*