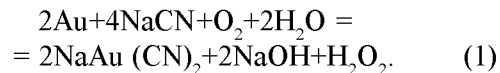


М.М. ИГНАТЬЕВ, А.К. КОЙЖАНОВА, Б.К. КЕНЖАЛИЕВ, Г.В. СЕМЕНЧЕНКО

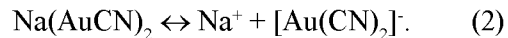
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССОВ РАСТВОРЕНИЯ ЗОЛОТА В МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ МЕТОДОМ ВРАЩАЮЩЕГОСЯ ДИСКА

Основной метод извлечения мелкого золота из руд и бедных по содержанию концентратов – цианирование. Сущность этого процесса заключается в том, что измельченный рудный материал, содержащий благородные металлы, проводится в соприкосновение с разбавленными щелочными растворами цианистого натрия, под действием которого золото и серебро из руды переходит в раствор. Многочисленными исследованиями установлено, что растворение золота в

цианистых растворах в присутствии кислорода протекает по следующей реакции:



Из уравнения (1) видно, что золото переходит в раствор в виде золотоцианистого натрия, который диссоциирует на ионы:



Таким образом, золото в растворе находится в составе комплексного цианистого иона $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$.

Для изучения кинетических свойств двух систем растворения нами была применена методика растворения вращающегося диска, как наиболее точно отображающая процессы, происходящие при растворении. Технологический процесс при этом не моделируется, но обеспечивается хорошая воспроизводимость опытов, количественно могут быть учтены гидродинамический режим (интенсивность перемешивания) и влияние переменных факторов (концентрация растворителя) на скорость растворения, на основании чего можно сделать ряд практических выводов.

Помимо кинетических характеристик в реальных средах для оценки электродного потенциала растворяемого металла использовали установившееся во времени его значение – стационарный потенциал. По мнению Ю. Т. Ильина [1], при соблюдении определенных требований можно получить устойчивые значения потенциала в различных средах, в том числе обогащенных кислородом.

Необходимо отметить, что константа скорости реакции растворения вычислялась из 2–4 значений скоростей растворения (например, для различных концентраций цианида, разного 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 золота и меди, двух металлов-аналогов, находящихся в одной группе периодической системы, должно полностью устранить все элементы случайности и позволить получить некоторые дополнительные выводы о характере процесса.

Целью наших исследований явилось уточнение кинетических характеристик двух систем растворения золота: химической и биохимической с использованием гетеротрофных бактерий «Т-10 ИМиО» в сравнительном плане.

Использовали реакционный сосуд с рабочей емкостью 100 мл с закрывающейся, плотно пригнанной эбонитовой крышкой. Особое внимание было обращено на устройство мешалки и ее строгое центрирование. В центре эбонитового диска ($d = 3$ см) было выточено углубление высотой 1,0 мм и диаметром, равным диаметру растворяемого золотого диска ($1,1 \text{ см}^2$), который клеивался (клей БФ-2) в это углубление так, что его поверхность была в одной плоскости с отполированной поверхностью эбонитового диска-держателя.

Подготовленный таким образом эбонитовый держатель насаживался на стеклянный вал мешалки строго перпендикулярно ее оси. Мешалка приводилась в движение электродвигателем. Для точного измерения числа оборотов была использована мешалка модели 8300, а блок питания представлял собой стабилизатор частоты вращения двигателя, снабженный устройством отсчета времени, которое могло работать в режиме таймера или секундомера. Для непрерывного на кислородирования раствора в течение всего опыта в реакционный сосуд вводилась стеклянная трубка, нижний конец которой, изогнутый в виде кольца, имел по всему периметру небольшие отверстия и лежал на дне сосуда. Пузырьки кислорода пробуживали вдоль стенок сосуда и не нарушали ламинарный характер потока у поверхности растворяющегося диска. Температура раствора в сосуде варьировала в пределах 20–25 °С. Диск применялся для серии опытов; результаты хорошо воспроизводились. Точно такое же устройство применялось для исследования растворения меди в цианистых растворах.

Скорость реакции определялась путем периодического отбора проб раствора. Скорости растворения рассчитывались 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 [2, 3].

В первой серии опытов изучалась зависимость скорости растворения золота (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 (NaCN) ($v \cdot 10^{-3} \text{ г}\cdot\text{моль}/\text{дм}^3$) – 4, 8, 12; концентрация щелочи NaOH – 40 $\text{г}/\text{дм}^3$; скорость вращения диска (об./с) – 0,5; 2,5; 6,1; поверхность диска – $1,1 \text{ см}^2$; длительность проведения опытов – 8 и 16 ч, температура 25 °С. Результаты опытов приведены на рис. 1.

При сравнении зависимости скорости растворения золота от концентрации цианида в двух экспозициях опыта (8 и 16 ч) видно, что общий характер подъема кривых имеет одинаковую тенденцию: при более низких скоростях вращения диска растворение золота происходит более интенсивно и, как следствие, перелом кривых, отражающих момент прекращения влияния повы-

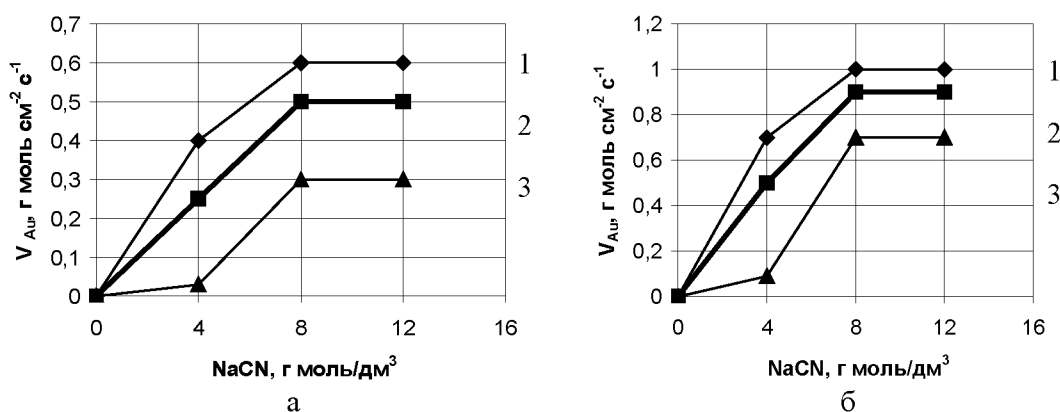


Рис. 1. Зависимость скорости растворения золота от концентрации цианида и числа оборотов диска. 1 – 0,5; 2 – 2,5; 3 – 6,1 об./с; а – 8 ч, б – 16 ч

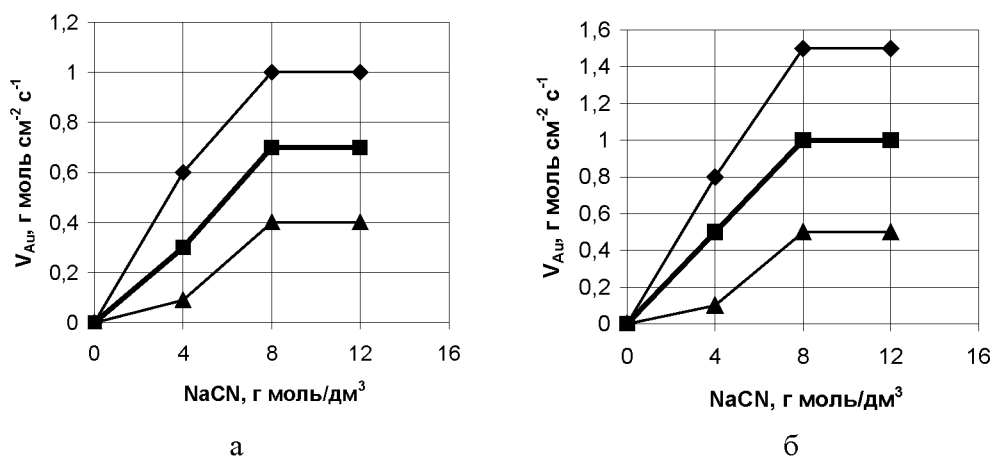


Рис. 2. Зависимость скорости биохимического растворения золота от концентрации цианида и числа оборотов диска. 1 – 0,5; 2 – 2,5; 3 – 6,1 об./с; а – 8 ч, б – 16 ч

шения концентрации цианида, происходит с лучшими кинетическими характеристиками. Разница между двумя экспозициями состоит в том, что при более длительном опыте большее количество металла в единицу времени переходит в раствор. Стационарные потенциалы этой серии опытов составляли (+0,7) – (+0,8) В.

Во второй серии опытов изучалась биохимическая система растворения золота. 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 кл./см³. Результаты опытов представлены на рис. 2.

Стационарные потенциалы этой системы растворения составляли (+0,7)–(+0,8) В.

Как видно из рис. 1,2, характер зависимости скорости растворения золота от концентрации цианида в среде при добавлении бактерий и их метаболитов не изменился: при меньшей скоро-

сти оборота диска растворение идет лучше, при концентрации цианида выше $8 \text{ г} \cdot \text{моль/дм}^3$ зависимость принимает индифферентный характер. Однако общее количество перешедшего в раствор золота в биохимической системе растворения на 60–66 % больше, чем в химической, во всех исследованных вариантах.

Таким образом, добавление в цианистые растворы гетеротрофных бактерий и их метаболитов положительно сказывается на скорости растворения золота, при этом их роль как поверхностно-активных агентов заключается в снижении поверхностного натяжения на границе разделов различных фаз цианирования, что приводит к интенсификации процесса растворения металлов.

Процесс растворения золота в цианистом растворе можно представить в виде четырех элементарных стадий: 1) абсорбции (растворения) в цианистом растворе кислорода; 2) переноса

са циан-ионов и молекул кислорода из объема раствора к поверхности золотин; 3) химической реакции на поверхности металла; 4) переноса ионов, растворимых продуктов реакции с поверхности металла в объем раствора.

Практически самой медленной при растворении золота является вторая стадия – перенос реагентов к поверхности металла, который происходит вследствие конвективной диффузии и зависит от величины поверхности раздела фаз, разницы концентраций в прилегающем слое и объеме раствора. На скорость процесса существенно влияет концентрация NaCN в растворе. Скорость растворения золота начинает снижаться при 0,1–0,12 % NaCN, и дальнейшее повышение концентрации NaCN только замедляет ее. Уменьшение скорости при высоких концентрациях цианида объясняется повышением pH раствора в результате протекающего гидролиза NaCN. При низких концентрациях цианида (примерно 0,01–0,06 %) скорость растворения золота зависит только от этой концентрации. При высоких концентрациях цианида на скорость растворения начинает влиять другой фактор – парциальное давление кислорода. Поэтому рекомендуется контролировать состав раствора по кислороду и ионам CN⁻ таким образом, чтобы отношение концентрации свободных ионов цианида и кислорода было равно 5–6 [4]. В практике обработки золотосодержащих руд обычно используют слабые растворы с концентрацией 0,06–0,08 %, реже 0,15 % NaCN. Цианистые растворы с такой концентрацией хорошо растворяют кислород и являются активным растворителем золота.

Большинство авторов связывают замедление растворения золота в щелочных цианистых растворах с образованием пассивирующих соединений трехвалентного золота–оксида Au₂O₃ или гидроксида Au(OH)₃. Однако равновесный потенциал реакции восстановления кислорода с образованием ионов OH⁻ при pH щелочно-цианидных растворов составляет соответственно (+0,58) – (+0,52) и не достигает величины +0 В, ниже которой образование трехвалентного соединения золота не наблюдается [5]. Тем более что равновесный потенциал кислородного электрода никогда не достигается [6], а на 0,20–0,25 В ниже равновесной величины. Можно предположить, что потенциалы, достигающие величины потенциала образования трехвалентного золота, воз-

никают в результате того, что восстановление кислорода как на золоте [7], так и на сульфидах [8] приходит как по 4-электронному пути с образованием OH⁻, так и по 2-электронному пути с образованием перекиси водорода. Потенциалы восстановления кислорода до перекиси водорода ниже потенциала восстановления кислорода до ионов OH⁻ в щелочных растворах. Окислительный потенциал перекиси водорода в щелочных растворах достигает (+0,88) В [9] или для pH 10 – (+1,1) В, для pH 11 – (+1,06) В, т.е. величины, достаточной для окисления золота с образованием пассивирующих пленок, содержащих трехвалентное золото [5]. Однако непонятно, как перекись водорода, образующаяся при более низких потенциалах, может проявлять более высокие окислительно-восстановительные потенциалы. Такое возможно только при разложении перекиси водорода в присутствии катализаторов. Особенно высокий окислительный потенциал имеет атомарный кислород, [(+1,59 В в щелочном растворе)], который может образоваться при каталитическом разложении перекиси водорода. Катализаторами разложения перекиси водорода являются золото, серебро, диоксид марганца, оксид кобальта и фермент каталаза. Возможно, что разложение перекиси водорода приводит к повышению концентрации кислорода в растворе [10] выше оптимальной величины и окислению поверхности золота вследствие недостатка цианида [4].

Увеличение скорости растворения золота в щелочном цианистом растворе наблюдается в присутствии поверхностно-активных веществ, например ацетона [11].

Нами было установлено повышение скорости растворения благородных металлов максимум на 60 % при добавлении гетеротрофных бактерий и их метаболитов (рис. 2). Описанный факт можно отнести за счет синтеза клетками разнообразных метаболитов (аминокислот, пигментов, жирных кислот), являющихся поверхностно-активными веществами, ускоряющими процесс растворения металлов в результате понижения напряжения на границе разделов фаз. Наличие ПАВ в выщелачивающем растворе предотвращает также образование оксидных пленок на поверхности металлов, чем облегчает доступ кислорода и цианида к поверхности металла.

Таким образом, использование гетеротрофных бактерий и их метаболитов при цианидном

растворении золота методом вращающегося диска создает положительный депассивирующий эффект на границе раздела поверхностей фаз, заключающийся благодаря синтезу поверхностно-активных веществ (в числе которых обнаружены аминокислоты, пигменты и продукты их разложения в реакционной среде) в снижении поверхностного натяжения, возникающего между фазами, и улучшении доступа цианида к золоту. В результате эффективность используемого цианида возрастает, что делает возможным увеличение скорости растворения золота на 60 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Свейников Г.Б., Ильин Ю.Т.* // Уч. зап. ЛГУ. 1964. №324.
2. *Каковский И.А., Холманских Ю.Б.* Изучение кинетики процесса цианирования меди и золота // Известия АН СССР. ОТН. Металлургия и топливо. 1960. № 5. С.207-218.
3. *Мельвин-Хьюз Е.А.* Кинетика реакций в растворах. М., 1939.
4. *Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Беляевская Л.В.* Теория гидрометаллургических процессов. Изд. 2-е. М.: Металлургия, 1983. 426 с.
5. *Kirk D.W., Foulkes F.R., Graydon W.F.* Electron stoichiometry at Anodic Dissolution of Yold Alkaline Cyanide // I. Elektrochem. Soc. 1979. V.126, N12. P.2287-2288.
6. *Латимер В.М.* Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах / Пер. с англ. М.: ИЛ, 1954. 400 с.
7. *Rand D. A.Y.* Oxygen Reduction on sulfide Mineral. Part III. Comparison of activities of various copper, iron, lead and nickel mineral electrode // I. Electranal chem. 1977. V.83, N 1. P.19-32.
8. *Некрасов Б.В.* Основы общей химии. М.: Химия, 1974. Т.1. 656 с.
9. Перекись водорода и перекисные соединения. Л.; М.: Госхимиздат, 1951. 475с.
10. *Shibata S.* Supersaturation of oxygen in acidic solution in the vicinity an oxygen-cooling anode // Electrochimica Acte. 1978. V.23. P.619-623.
11. *Каковский И.А., Потапников Ю.М.* Кинетика процессов растворения. М.: Металлургия, 1975. 224 с.

Резюме

Еріту жүйесінің кинетикалық сипаттамаларын зерттеуде химиялық және гетеротрофты «Т-10 ИМиО» бактериясын қолдана отырып, биохимиялық еру жүйелерін салыстыру мақсатында зерттеулер жүргізілді.

Цианисті ерітінділерге гетеротрофты бактерия және оның метаболиттерін қолданған кезде алтынның еру жылдамдығы едәуір өсті, осыдан кейін олардың ықпалымен беттік белсенді агенттер секілді цианирлеудің әртүрлі фазаларының шекара бөліктеріндегі беттік тартылыстары төмендеді, яғни алтынды еріту үрдісінің қарқындылығын 60 % жеткізетіндігі белгілі болды.

Summary

Kinetic characteristics of the two systems of gold dissolution: chemical and biochemical with use of heterotrophic bacteria "T 10 IMiO" in comparative plane have been investigated.

It is established that addition of heterotrophic bacteria and their metabolites into cyanide solutions has positive effect onto the rate of gold dissolution, and in this case their role, as surface – active agents consists in surface tension decrease on the boundary of various phases of cyanation, which leads to gold dissolution process intensification of 60 %.

УДК 669.213.6

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

Поступила 04.07.2006 г.