

УДК 669.213.6

М.І. Воробйова, О.А. Півоваров

**РОЗЧИНЕННЯ СРІБЛА В ПЛАЗМОХІМІЧНО
АКТИВОВАНИХ РОЗЧИНАХ**

This study suggests the possibility and efficiency of application solutions treated under the contact non-equilibrium low-temperature plasma for intensification dissolution of silver in cyanide leaching systems. The obtained research results show that plasma activated solutions due to the complex of peroxide and super peroxides compounds, radicals and particles formed in water during processing have higher oxidizing properties compared to synthetic hydrogen peroxide and oxygen commonly used in the hydrometallurgical industry as oxidizing component. We investigate that the influence of main technology parameters on the speed of the process of silver dissolution in activated solutions, as well as synthetic hydrogen peroxide and oxygen. In addition, we show that the silver dissolution in all cases is characterized by transitional type kinetics proved by the calculated values of activation energies. The comparison of values of activation energies show the advantage of using activated solutions before adding synthetically hydrogen peroxide and oxygen.

Вступ

Сучасний попит на срібло зумовлений його унікальними фізико-хімічними властивостями та незамінністю в більшості сучасних виробництв [1, 2]. Одними з найбільших галузей застосування срібла є електротехніка, електроніка, оптика, а також виробництво фотоплівок [3]. Воно використовується в авіаційній і космічній техніці, при виробництві антифрикційних сплавів, для нанесення покриттів [4]. Із сплавів срібла з кадмієм та індієм виготовляють регульовальні стрижні в ядерній техніці. У значній кількості зі срібла виготовляють припої для пайки різних металів і сплавів. Однак протягом останніх 13 років світове промислове споживання срібла перевищує його видобуток [5]. Так, у 2000 р. попит перевищив пропозицію на 4,7 тис. тонн. Ситуація ускладнюється тим, що збільшити видобуток саме срібла досить складно, оскільки промислові родовища самородного срібла зустрічаються рідко і більшість видобутого срібла отримують як побічний продукт при розробці родовищ інших металів (свинцю, цинку, міді та золота).

В Україні одними з найбільш перспективних для видобутку дорогоцінних металів, у тому числі і срібла, вважаються золото-срібло-поліметалічні родовища Нагольного рудного району (Донбас), що представлені золото-сульфідними, поліметалічними рудами із середнім вмістом срібла 35–1380 г/т [6, 7]. Основною проблемою, що стримує їх залучення до експлуатації, є той факт, що вони є “упорними” до метода ціанідного вилуговування, яке на сьогодні є одним із головних способів вилучення дорогоцінних металів з руд і концентратів. У про-

мисловості відомий ряд методів підвищення ефективності ціанування упорних рудних концентратів [8]. У більшості випадків вони базуються на додаванні в систему вилуговування кисневмісних речовин, розкладання яких створює в зоні реакції окиснювальні умови, що сприяє підвищенню швидкості та ступеня вилучення дорогоцінних металів. Однак їх істотним недоліком є не довготривалість процесу вилуговування (в середньому 18–24 год), а необхідність використання складного технологічного обладнання, дотримання вимог ведення процесу за підвищених температур тощо. У зв'язку з цим проблема пошуку методів інтенсифікації традиційної ціанідної гідрометалургійної технології, що дасть змогу переробляти даний вид сировини з високими показниками ефективності без значних капітальних витрат, наразі є актуальною.

Одним із можливих способів інтенсифікації вилучення дорогоцінних металів з упорних рудних концентратів є використання ціаністих розчинів, виготовлених на основі води, обробленої за допомогою контактної нерівноважної низькотемпературної плазми (КНП) [9]. Внаслідок обробки води КНП у рідині формуються пероксидні та надпероксидні сполуки, активні радикали та частинки яких є активними компонентами процесу вилуговування дорогоцінних металів. Результати попередніх досліджень [10, 11] свідчать, що використання ціаністих розчинів на основі плазмохімічно активованої води при вилуговуванні упорних рудних концентратів сприяє зменшенню тривалості процесу порівняно з традиційними технологіями ціанування в середньому в 3–4 рази і дає змогу при цьому збільшити ступінь вилучення дорогоцін-

них металів на 15–22 %. Тому для подальшого розроблення загальної плазмохімічної технології ціанування упорних рудних концентратів важливим є встановлення основних кінетичних закономірностей розчинення дорогоцінних металів у плазмохімічно активованих системах вилуговування. В попередній праці [12] наведено результати дослідження кінетики розчинення золота й міді в плазмохімічно активованих розчинах, проте, з урахуванням зазначеного вище, не менший інтерес для гідрометалургійної промисловості становить також вилучення срібла.

Постановка задачі

Метою роботи є дослідження кінетичних особливостей розчинення срібла в ціаністих розчинах, виготовлених на основі води, обробленої контактною нерівноважною низькотемпературною плазмою.

Методика експерименту

Кінетика процесу вивчалася з використанням методу обертового диска відповідно до методики [13]. 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 диска, рівні. Тобто створюється рівнодоступна поверхня переважно для дифузійного проникнення реагентів до компонентів вилуговування (твердження справедливе для ламінарного руху рідини).

Як об'єкт досліджень використовували срібні диски, поверхню яких полірували, промивали водою і знежирювали етиловим спиртом.

Обробку води КНП проводили з використанням лабораторної установки [9]. Плазмохімічно активована вода залежно від умов обробки містить 100–600 мг/л ($0,3\text{--}2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л) пероксидних сполук H_2O_2 і має рН 4–11. Реакційна здатність (стабільність) плазмохімічно активованої води зберігається впродовж 4–5 тижнів з моменту активації за умови зберігання в ємностях, що виключають потрапляння прямих променів сонця.

При дослідженні властивостей плазмохімічно активованої води, синтетичних розчинів пероксиду водню та розчинів, пробарбованих газоподібним киснем, аналітичний контроль вод-

невого показника (рН) й окисно-відновного потенціалу (ОВП) виконували за допомогою рН-метра РНТ-028. Перерахунок ОВП у від'ємний логарифм парціального тиску молекулярного водню ($r\text{H}_2$ -редокс-потенціал), який дає уявлення про сумарний окисно-відновний стан середовища і характеризує в межах від 0 до 40 усі ступені відновлення чи окиснення середовища (від насичення воднем до насичення киснем), виконували за формулою [9]

$$r\text{H}_2 = \frac{Eh + 201}{29} + 2\text{pH}, \quad (1)$$

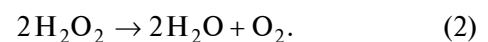
де Eh – потенціал, що виникає в середовищі на платиновому електроді, мВ; 201 – поправка на потенціал хлорсрібного електрода відносно водневого; 29 – коефіцієнт перерахунку, взятий із формули Нернста; рН – від'ємний логарифм концентрації іонів водню.

Концентрацію O_2 кисню в розчинах визначали амперметричним методом за допомогою установки SG6-ELK Seven Go-K/15. Показник поверхневого натягу визначали за методом Ребіндера [14].

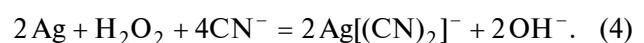
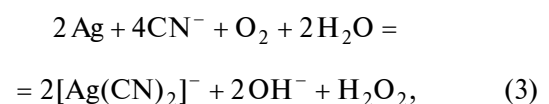
При дослідженні кінетики розчинення срібла в ціанідних системах вилуговування на основі води, обробленої КНП, для порівняння як контроль (фон) використовували ціанідні системи, в яких у першому випадку як окиснювач використовували кисень O_2 ($p = 1$ атм), а в другому – синтетичний пероксид водню з концентрацією H_2O_2 $6,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л при $P(\text{O}_2)$ 1 атм. Концентрацію пероксидних сполук визначали за допомогою тест-метода "Peroxide test".

Приготування систем вилуговування здійснювали введенням у плазмохімічно активовану воду та водний розчин пероксиду в заданій концентрації ціаніду калію KCN та захисного луку NaOH.

В обох випадках у водних розчинах має місце реакція розкладу пероксиду водню за рівнянням [9]



Тому процес розчинення срібла відповідно до [15] може бути описаний такими реакціями:



Розрахунок питомої швидкості розчинення проводили за формулою [16]:

$$v = \nu / (S \cdot \tau), \quad (5)$$

де ν – питома швидкість розчинення металу; ν – кількість розчиненого металу; S – площа поверхні диска; τ – тривалість розчинення.

Розрахунок константи швидкості реакції розчинення проводили за формулою [15]

$$k = \nu / (C \cdot n^{0.5}), \quad (6)$$

де k – константа швидкості реакції; C – концентрація ціаніду; $n^{0.5}$ – швидкість обертання диска.

Результати досліджень

Дослідження кінетичних закономірностей розчинення металу полягає у встановленні залежності швидкості процесу від основних технологічних параметрів (температури, концентрації реагентів та інтенсивності перемішування) [16]. Нижче розглянуто залежність швидкості розчинення срібла від зазначених вище факторів у ціаністих розчинах на основі активованої води, у водних розчинах синтетичного пероксиду водню та при продуванні киснем.

При вивченні кінетики розчинення срібла необхідним є виключення впливу зовнішньодифузійного гальмування на процес, для чого визначають залежність швидкості розчинення від швидкості обертання диска. Вплив гідродинамічних умов на швидкість розчинення срібла досліджували в інтервалі обертання диска 4,0–115,0 рад/с, що відповідає числу Рейнольдса не більше, ніж $1,3 \cdot 10^4$ (ламінальний режим), за концентрації ціаніду калію $5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л та КОН $0,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л, за температури 293 К (рис. 1).

Із рис. 1 видно, що в усіх випадках: і при використанні ціаністого розчину на основі активованої води, і у розчині синтетичного пероксиду водню та при продуванні киснем, питома швидкість розчинення срібла зростає пропорційно кореню квадратному з числа обертів диска, що свідчить про перебіг реакції в дифузійній області, де лімітуючою стадією процесу є підведення реагентів до поверхні диска або відвід продуктів реакції, які утворюються [15]. Однак слід відзначити, що хоча при використанні розчинів синтетичного пероксиду водню та кисню характер залежності й аналогічний плазмохімічній системі вилуговування, проте процес протікає при значно меншій питомій

швидкості розчинення срібла. Прямо пропорційна залежність питомої швидкості розчинення срібла від кореня квадратного з числа обертів диска свідчить про відсутність кінетичної області процесу, яка б виключала вплив зовнішньодифузійних факторів, тому подальші дослідження проводилися при $n = 115$ рад/с.

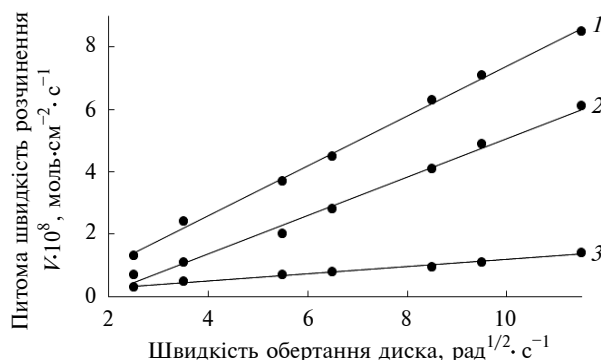


Рис. 1. Залежність питомої швидкості розчинення срібла від інтенсивності перемішування за використання: 1 – активованої води, 2 – розчину синтетичного пероксиду водню, 3 – кисню

Дослідження залежності питомої швидкості розчинення срібла від концентрації ціаніду калію проводили в діапазоні концентрацій $(0,14-4,0) \cdot 10^{-2}$ моль/л, за концентрації NaOH $0,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л, швидкості обертання диска 115 рад/с, за температури 298 К. Результати досліджень подано на рис. 2.

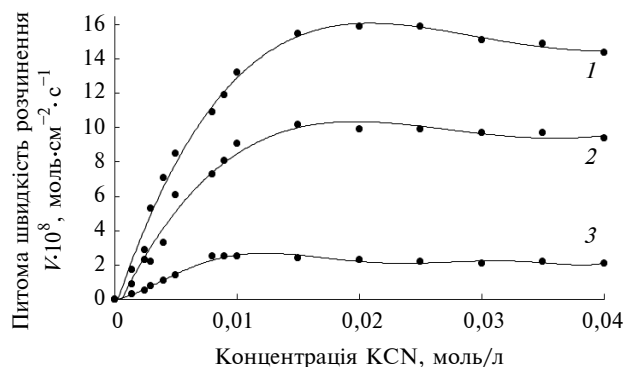


Рис. 2. Залежність питомої швидкості розчинення срібла від концентрації ціаністого калію за використання: 1 – активованої води, 2 – розчину синтетичного пероксиду водню, 3 – кисню

Встановлено, що в разі використання ціаністого розчину на основі активованої води в інтервалі концентрацій ціаністого калію $(1,4-5,0) \cdot 10^{-3}$ моль/л спостерігається лінійна залежність між питомою швидкістю розчинення срібла і концентрацією комплексоутворювального

агента. Сталий характер залежності між питомою швидкістю розчинення срібла і концентрацією ціаніду (в області $(1,4-10,0) \cdot 10^{-3}$ моль/л) свідчить про те, що процес розчинення є реакцією першого порядку відносно KCN. При підвищенні концентрації комплексоутворювального агента KCN до $2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л питома швидкість розчинення срібла екстремально збільшується і досягає свого максимального значення $15,9 \cdot 10^{-8}$ моль/см²·с. Подальше зростання концентрації ціаніду в розчині до $(2,0-2,5) \cdot 10^{-2}$ моль/л не впливає на процес, і питома швидкість розчинення залишається практично сталою, що пояснюється надлишковою концентрацією ціаністого калію у розчині відносно кисню в об'ємі та шарі розчину, що прилягає до поверхні диска. В таких умовах підвищеної концентрації іонів CN⁻ швидкість дифузії ціаніду стає вищою швидкості дифузії кисню, а загальна швидкість розчинення буде збільшуватися лише при збільшенні концентрації розчиненого кисню й не залежатиме від концентрації ціаніду калію. Збільшення концентрації ціаністого калію до $4,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л надлишкове і призводить до зменшення питомої швидкості розчинення срібла, що, очевидно, можна пояснити пасивацією поверхні срібла [16].

За використання в системі вилуговування як окиснювального компонента синтетичного пероксиду водню та продування киснем залежність питомої швидкості розчинення досліджуваного металу за характером схожа із залежністю в плазмохімічно активованих розчинах, але процес протікає повільніше та гранична концентрація ціаніду, де на фоні його надлишку вагоме значення має брак окиснювача, значно нижча і дорівнює $0,8 \cdot 10^{-2}$ і $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л відповідно. Так, максимальна питома швидкість розчинення в цьому випадку не перевищує $10,2 \cdot 10^{-8}$ і $2,5 \cdot 10^{-8}$ моль/см²·с відповідно, що в середньому на 32–70 % менше порівняно зі швидкістю розчинення в плазмохімічній системі вилуговування.

Однією з основних величин, яка характеризує процес, є енергія активації [17]. Для експериментального визначення енергії активації провели дослідження швидкості розчинення срібла залежно від температури при концентрації ціаніду калію $5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л і КОН $0,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $n = 115$ рад/с. За формулою (6) обчислено значення константи швидкості реакції розчинення металевих срібла. За рівнянням Арреніуса побудовано графіки залежності логарифму константи швидкості хімічної реакції

від оберненої температури і визначено значення енергії активації срібла (рис. 3).

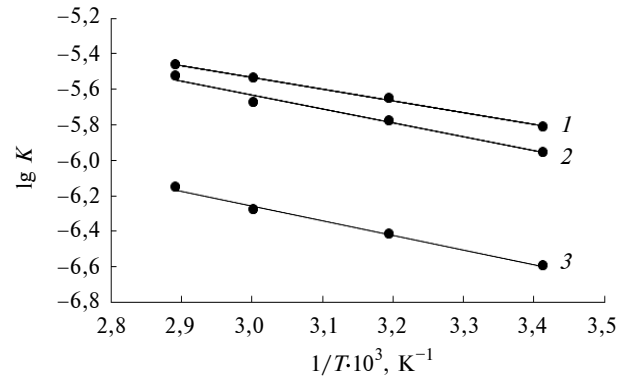


Рис. 3. Залежність логарифму константи швидкості розчинення срібла від оберненої температури за використання: 1 – активованої води, 2 – розчину синтетичного пероксиду водню, 3 – кисню

Розрахована енергія активації за використання розчинів на основі активованої води становить 12,0 кДж/моль, а в разі застосування синтетичного пероксиду водню та кисню значення енергії активації становлять 13,8 і 15,5 кДж/моль відповідно. Отримані дані свідчать, що процес розчинення срібла в усіх випадках протікає в дифузійній області, що підтверджується результатами експериментів з визначення залежності питомої швидкості розчинення срібла від інтенсивності перемішування. Порівняння експериментальних значень енергій активації свідчить про перевагу використання активованих розчинів над системою з додаванням синтетичного пероксиду водню та використанням кисню, бо, як відомо, чим нижча енергія активації, тим більша швидкість реакції [17]. А за використання розчинів, оброблених КНП, цей показник у середньому на 20–25 % нижчий.

Більша ефективність використання плазмохімічно активованих розчинів при розчиненні срібла порівняно з розчинами синтетичного пероксиду водню та кисню може бути пов'язана зі зміною структурних, фізико-хімічних та інших властивостей води, які, як відомо [9], змінюються в результаті її обробки під дією контактної нерівноважної низькотемпературної плазми. Для більш детального встановлення факторів, що обумовлюють ефективність дії активованих розчинів при розчиненні срібла, доцільним було дослідження фізико-хімічних характеристик активованої води порівняно з водними розчинами синтетичного пероксиду водню та водою, пробарбованою киснем. Результати подано в таблиці.

Таблиця. Характеристика фізико-хімічних властивостей водних розчинів залежно від виду окиснювача

Вид водного розчину	Вид окиснювача	Концентрація окиснювача, мг/л	Показник			
			pH	ОВП, мВ	rH_2	σ , Дж/м ²
Плазмохімічно активована вода	H ₂ O ₂	200	10,10	105	30,75	0,06174
		300	10,50	75	30,51	0,05877
		400	10,59	77	30,76	0,06311
		600	10,97	66	31,14	0,05911
Розчин синтетичного пероксиду водню	H ₂ O ₂	100	6,85	260	29,59	0,07275
		200	6,89	259	29,64	0,07275
		300	6,93	255	29,58	0,07275
		400	6,94	254	29,56	0,07275
		500	6,95	251	29,48	0,07275
600	6,97	248	29,42	0,07275		
Розчин, пробарботований газоподібним киснем	O ₂	500	6,9	260	29,69	0,01727

Аналіз даних таблиці свідчить, що фізико-хімічні показники плазмохімічно активованої води, яка містять 200–600 мг/л пероксидних сполук, відрізняються від відповідних показників розчинів пероксиду водню з тією ж концентрацією пероксиду (H₂O₂) та розчинів, пробарботованих киснем (O₂).

Так, окиснювальна здатність (rH_2) плазмохімічно активованої води перевищує аналогічний показник синтетичних та пробарботованих киснем розчинів у середньому на 3,8–5,0 і 3,4–4,6 % відповідно, що, очевидно, свідчить про наявність в активованій воді не тільки пероксидних, але й інших окиснювальних сполук. Так, відповідно до [9], під час активації води, крім стабільних пероксидних сполук, утворюється велика кількість реакційноздатних частинок – вільних і сольватованих електронів, радикалів, заряджених і збуджених атомів і молекул. Хоча значення енергії активації процесів взаємодії таких радикалів, як H, OH, HO₂, малі, а отже, швидкість їх реагування дуже велика, проте, очевидно, їх вміст у воді після обробки КНП залишається відносно стабільним, що і сприяє підвищенню окиснювальних властивостей плазмохімічно активованої води. Як відомо [16], в “модельних умовах” розчинення, якими є досліджувані вище системи, визначальними факторами процесу ціанування металів є концентрація окиснювальних компонентів і комплексоутворювального реагенту. Отже, з урахуванням того, що концентрація комплексоутворювального реагенту в проведених дослідженнях була рівною у всіх системах ціанування, очевидно, що більша ефективність застосування плазмохімічно активованих систем вилуговування

при розчиненні срібла пов’язана з підвищеними окиснювальними властивостями води, обробленої під дією КНП, на основі якої виготовлено плазмохімічні системи вилуговування.

Показник поверхневого натягу плазмохімічно активованої води, на відміну від інших розчинів, знижується, що свідчить про підвищення її поверхневої активності і, вірогідно, утворення дрібнокластерної водної структури, що також є позитивним фактором для підвищення інтенсивності процесу ціанування.

Таким чином, вірогідно, за рахунок комплексної дії зазначених вище факторів системи вилуговування, виготовлені на основі води, обробленої КНП, сприяють більш інтенсивному розчиненню срібла порівняно із системами, в яких як окиснювач використовували синтетичний пероксид водню та газоподібний кисень.

Висновки

З використанням методу обертового диска встановлено основні закономірності розчинення срібла в системах вилуговування з використанням як окиснювача пероксиду водню (H₂O₂), що утворюються у воді в результаті її обробки контактною нерівноважною плазмою, синтетичним пероксидом водню та киснем. Слід зазначити, що швидкість процесу розчинення значно вища у випадку використання системи вилуговування на основі води, обробленої контактною нерівноважною плазмою. Встановлено, що розчинення срібла в усіх випадках проходить у дифузійному режимі, що підтверджується розрахованими значеннями енергії активації.

Однак виявлені кінетичні закономірності характеризують механізм протікання реакцій в ідеальних умовах вилуговування, оскільки при цьому як об'єкт досліджень використовуються металічні диски срібла. Натомість компонентний склад рудних концентратів характеризується наявністю великої кількості різних елементів,

що можуть певною мірою вплинути на швидкість протікання реакції розчинення срібла. Тому в подальшому планується дослідити ефективність дії плазмохімічно активованих систем вилуговування безпосередньо при вилуговуванні рудного концентрату.

1. *Фазуллин М.И., Белоусов А.Б., Авдеев А.Ф.* Коммерческие возможности в золото- и алмазодобывающей и перерабатывающей отраслях России и республик Средней Азии // Цветные металлы. – 1998. – № 7. – С. 11–15.
2. *D.O. Horlacher*, "Silver", *Metals and Miner. Annu. Rev.*, no. 2, pp. 28–31, 1992.
3. *Мастеров В.А., Саксонов Ю.В.* Серебро, сплавы и биметаллы на его основе. – М.: Металлургия, 1979. – 296 с.
4. *Благородные металлы: Справ. изд. / Под ред. Е.М. Савицкого.* – М.: Металлургия, 1984. – 592 с.
5. *Марченков В.И.* Ювелирное дело. – М.: Высшая школа, 1984. – 192 с.
6. *Николаев Ю.Л., Емельянов Ю.Е.* Промышленный опыт и перспективы плавки золотосодержащих продуктов в руднотермических печах конструкции Иргиредмета // II Междунар. симп. "Золото Сибири". – Красноярск, 2001. – С. 262–265.
7. *Горошиников Б.И., Курило М.В.* О генезисе полиметаллической минерализации Нагольного кряжа в Донбасе // Метаморфогенное рудообразование низкотемпературных фаций и ультраморфизма. – М.: Наука, 1981. – С. 121–139.
8. *Мінеральні асоціації і зона окиснення Бобріківського золоторудного родовища в Донбасі / Курило М.В., Дишук М.Ю., Балан Є.В. та ін. // Геолог України.* – 2008. – № 3. – С. 67–73.
9. *Гучетль И.С., Друкель Е.Н., Барышников Л.В.* Переработка упорных золотосодержащих руд и концентратов. – М.: Ин-т "Цветметинформация", 1972. – 60 с.
10. *Пивоваров А.А., Тищенко А.П.* Неравновесная плазма: процессы активации воды и водных растворов. – Днепропетровск: Грек, 2006. – 225 с.
11. *Пивоваров А.А., Воробьева М.И.* Экологические аспекты выщелачивания благородных металлов из рудных концентратов // Сб. научных статей 3-го Всеукр. съезда экологов с междунар. участием. Ч. 2. – Винница: ВНТУ, 2011. – С. 532–535.
12. *Пивоваров А.А., Воробьева М.И.* Стабилизация активированных растворов // Химия и химические технологии: Материалы 2-й Междунар. конф. молодых ученых ССТ-2011. – Львов: Львов. политехника, 2011. – С. 220–221.
13. *Пивоваров О.А., Воробйова М.І.* Кінетика розчинення дорогоцінних металів у плазмохімічно активованих розчинах // Наукові вісті НТУУ "КПІ". – 2012. – № 3. – С. 115–119.
14. *Каковский И.А., Поташников Ю.Н.* Кинетика процесса растворения. – М.: Металлургия, 1958. – 224 с.
15. *Жуков И.И.* Коллоидная химия. – Л.: Ун-т им. А.А. Жданова, 1949. – 352 с.
16. *Металлургия благородных металлов / И.Н. Масленицкий, Л.В. Чугаев, В.Ф. Борбат и др.* – М.: Металлургия, 1987. – 432 с.
17. *Плаксин И.Н.* Металлургия благородных металлов. – М.: Металлургиздат, 1958. – 543 с.
18. *Каковский И.А., Набойченко С.С.* Термодинамика и кинетика гидрометаллургических процессов. – М.: Наука, 1996. – 587 с.

Рекомендована Радою
хіміко-технологічного факультету
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції
22 жовтня 2012 року