

УДК 669.213.6

М.І. Воробйова, магістр,
О.А. Півоваров, д-р техн. наук, проф., Укр. держ.
хім.-технолог. ун-т, м. Дніпропетровськ,
В.І. Воробйова, магістр, Нац. техн. ун-т України
“КПІ”, м. Київ

ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ ХІМІЧНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ ПРИ РОЗЧИНЕННІ ЗОЛОТА В ЦІАНІДНИХ РОЗЧИНАХ, ВИГОТОВЛЕНИХ НА ОСНОВІ ПЛАЗМОХІМІЧНО ОБРОБЛЕНОЇ ВОДИ

Вступ. Сучасний світовий стан золотовидобувної промисловості характеризується зниженням якості сировини та залученням до експлуатації упорних руд та концентратів, переробка яких із застосуванням традиційної технології вилучення золота ціануванням не забезпечує достатньо високих показників вилуговування і супроводжується підвищеними витратами на окремі технологічні операції.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Вітчизняними і закордонними фахівцями проводиться широкий комплекс досліджень з розробки та впровадження у промисловість методів інтенсифікації ціанідного вилуговування дорогоцінних металів з упорної сировини. Механізм дії більшості з них сприяє більш повному розкриттю цінного компонента, що підлягає вилученню [1]. В той час як, на думку багатьох спеціалістів галузі, більш доцільним є обробка води, водних розчинів реагентів вилуговування фізико-хімічними методами [2]. Перспективним методом технологічної підготовки води є використання електричних розрядів, серед яких окремо виділяється використання контактної нерівноважної низькотемпературної плазми (КНП) для обробки води та водних розчинів [3]. Плазмохімічно оброблена вода характеризується присутністю значної кількості окиснювальних сполук, які, як відомо, є необхідними складовими ціанідного вилуговування. Якщо термодинамічні розрахунки даного процесу при використанні в якості окиснювача кисню повітря досліджені багатьма вітчизняними і закордонними фахівцями, то встановлення відповідних фізико-хімічних характеристик при застосуванні з цією метою компонентів води, підданої дії контактної нерівноважної низькотемпературної плазми, потребує окремих досліджень.

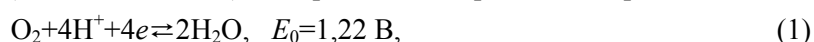
Мета дослідження є термодинамічний аналіз розчинення золота в ціанідних розчинах, виготовлених з використанням плазмохімічно обробленої води.

Викладення основного матеріалу. Відповідно до сучасних уявлень, найбільш повно модель ціанідного вилуговування дорогоцінних металів відображає процес їх розчинення в присутності комплексоутворювача та окиснювача з протіканням редокс-процесів. Щоб вирішити питання про те, в який бік і наскільки повно піде окисно-відновний процес, необхідно мати кількісну характеристику окисно-відновних властивостей обох систем, що розглядаються. Як відомо, хімічні перетворення зі зміною ступеня окиснення зручно аналізувати з використанням редокс-процесів відповідних окисно-відновних реакцій. Параметром, що характеризує окиснювальну здатність системи, яка складається з окиснювача і сполученого з ним відновника при будь-яких їх концентраціях у розчині, є окиснювальний (або окисно-відновний) потенціал, який з'являється на електроді з інертного металу наприклад, платини або золота, зануреного в роз-

DOI: 10.15276/opr.1.43.2014.43

© М.І. Воробйова, О.А. Півоваров, В.І. Воробйова, 2014

чин. Окиснювальний потенціал φ розчину з активністю окиснювача a_{Ox} і відновника a_{Red} визначається рівнянням Нернста. З іншого боку, в залежності від рН середовища учасники окисно-відновних взаємодій можуть піддаватися процесам гідролізу або протолізу, в результаті чого окисно-відновний потенціал (ОВП) відповідного іона може змінюватися в широких межах. У такому випадку активність іонів водню або гідроксил іонів входять під знак логарифма в рівнянні, і, виносячи логарифм їх активності, можна отримати одночасно залежність величини кислотно-основних взаємодій і електрохімічного потенціалу системи від величини рН. Графічне представлення цих даних зручне за допомогою діаграм Пурбе і широко використовується для аналізу рівноваги окисно-відновних взаємодій [1]. Таким чином, вихідними даними для побудови діаграм Пурбе є значення величин стандартних окисно-відновних потенціалів і констант стійкості відповідних сполук. У подальших розрахунках використовуються дані [2]. Як показано, у відсутності насичення розчинів киснем повітря основним окиснювачем при вилуговуванні золота ціанідними розчинами, виготовленими на основі плазмохімічно обробленої води, є пероксид водню [3]. Його утворення відбувається в результаті впливу на розчини нерівноважної низькотемпературної плазми внаслідок окиснення під дією електричного розряду молекул води. Таким чином, при побудові діаграм Пурбе для досліджуваної системи в якості вихідних речовин слід розглядати сполуки золота в різних ступенях окиснення і пероксид водню. Разом з тим, оскільки процеси окиснення та відновлення протікають у водному середовищі, то для коректного опису окисно-відновних процесів, що протікають, слід визначити границі стійкості самої води. Верхня границя буде визначатися виділенням кисню (процес окиснення води), а нижня форма буде відповідати виділенню газоподібного водню (відновлення води), які протікають за рівняннями реакцій

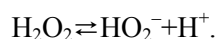


Вирішивши рівняння Нернста для реакцій (1), (2), залежність ОВП від рН середовища

$$E = 1,22 - 0,059 \text{ рН},$$

$$E = -0,059 \text{ рН}.$$

Розрахунок залежності ОВП від рН середовища для пероксиду водню ускладнюється її переходом в аніонну форму, що протікає через процес депротонізації згідно з рівнянням



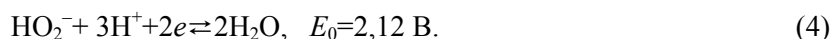
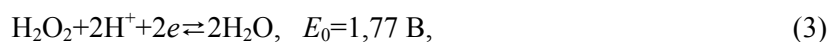
Виразимо константу дисоціації цього рівняння

$$K_d = \frac{[\text{HO}_2^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{O}_2]} = 2,4 \cdot 10^{-12}.$$

Логарифмуючи цей вираз, перше рівняння для побудови діаграми Пурбе пероксиду водню

$$\log \frac{[\text{HO}_2^-]}{[\text{H}_2\text{O}_2]} = -11,63 + \text{рН}.$$

Таким чином, в точці із значенням $\text{рН} = 11,63$ мольне співвідношення між аніонною і недиссоційованою формою пероксиду водню становить 1:1. До цієї точки потенціал визначальною формою є форма недиссоційованого пероксиду водню $[\text{H}_2\text{O}_2]$, а після відповідна аніонна форма $[\text{HO}_2^-]$ визначає окисно-відновний потенціал. Як відомо електрохімічне відновлення пероксиду водню протікає відповідно до реакцій [1...5]:



Визначимо значення величини окисно-відновного потенціалу в залежності від рН середовища для реакцій (3), (4), використовуючи рівняння Нернста для активності відповідних іонів 10^{-2} моль/л, що відповідає середній активності пероксиду водню, що утворюється в процесі дії на воду нерівноважної низькотемпературної плазми [4],

$$E = 1,77 - 0,059\text{pH} + 0,030\log[\text{H}_2\text{O}_2], \quad (5)$$

$$E = 2,12 - 0,089\text{pH} + 0,030\log[\text{HO}_2^-].$$

Результати. Застосувавши до окисно-відновної реакції поняття максимальної роботи ізобарно-ізотермічного процесу, можна розрахувати втрату енергії Гіббса в цьому процесі [1] як

$$-G = nF(\varphi_1 - \varphi_2), \quad (6)$$

де n — число електронів в рівнянні напівреакції;

F — число Фарадея;

φ_1, φ_2 — ОВП речовин, що беруть участь у реакції окиснення-відновлення.

У відповідності до рівняння (6) енергія Гіббса окисно-відновної реакції визначається різницею окиснювальних потенціалів речовин, що беруть участь у реакції окиснення-відновлення. Використовуючи рівняння (6), а також значення електрохімічних потенціалів для кожного значення рН, розрахованого по діаграмах Пурбе, представляється можливим оцінити спрямованість процесів, що протікають при окисненні металевго золота пероксидом водню, синтезованого в результаті обробки води КНП, в залежності від рН середовища. Результати розрахунків величини вільної енергії Гіббса процесу окиснення металевго золота пероксидом водню, плазмохімічно обробленої води представлені на рис. 1.

На діаграмі представлено чотири ділянки зміни енергії Гіббса відповідних реакцій окиснення золота пероксидом водню за участю різних домінуючих форм окиснювача і відновника в широкому інтервалі рН розчинів. Відповідні процеси окиснення-відновлення, домінуючі форми, а також інтервал їх існування представлені в таблиці.

Таким чином, основним продуктом окиснення золота пероксидом водню, синтезованим при обробці води контактною нерівноважною плазмою в широкому інтервалі рН при відсутності комплексоутворювача, є нерозчинний гідроксид $\text{Au}(\text{OH})_3$ ($\text{PR}=5,5 \cdot 10^{-46}$).

Утворення такої сполуки на поверхні частинок металевго золота призводить до пасивації його поверхні і неможливості подальшого процесу окислення внаслідок блокування поверхні металу плівкою гідроксиду. Відомим прийомом запобігання процесів пасивації, який широко застосовується у різних електрохімічних процесах, є використання комплексоутворювачів, які, зв'язуючи іони окисненої форми в міцні розчинні комплексні сполуки, забезпечують можливість окислення всієї маси металу, що піддається окисленню.

Розглянемо вплив процесів окиснення золота в присутності такого комплексоутворювача, як ціан-іон. Ціан-іони утворюють стійкі комплексні сполуки із золотом в ступені окиснення (+1). Окиснення золота в такому процесі протікає за наступною реакцією:



Вирішуючи рівняння Нернста для (7), отримуємо

$$E = 1,68 + 0,059\log[\text{Au}^+]. \quad (8)$$

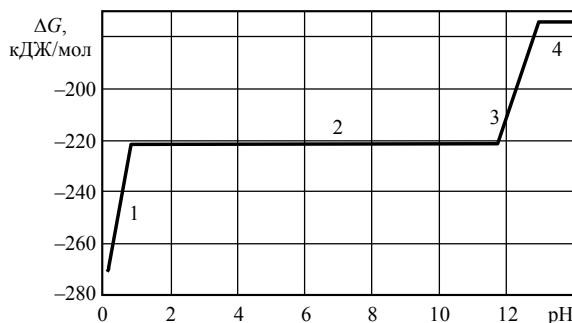
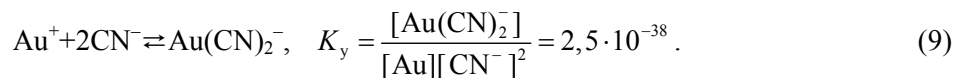


Рис. 1. Зміна стандартної вільної енергії Гіббса в реакції окиснення металевго золота пероксидом водню в залежності від рН розчину при температурі 25°C, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-2}$ моль/л, $[\text{Au}] = 1$ моль/л

Домінуючі форми золота і межі їх існування при окисненні пероксидом водню, води, підданій дії контактної нерівноважної плазми

№	Реакції	Інтервал рН
1	$3\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{Au} + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{Au}^{3+}$	<0,76
2	$3\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{Au} \rightleftharpoons 2\text{Au}(\text{OH})_3;$	0,76...11,63
3	$3\text{HO}_2^- + 2\text{Au} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Au}(\text{OH})_3;$	11,63...12,93
4	$3\text{HO}_2^- + 2\text{Au} \rightleftharpoons 2\text{HAuO}_3^{2-} + \text{H}^+$	>12,93

У даному випадку окисно-відновний потенціал не залежить від величини рН середовища, оскільки іони водню і гідроксил іони не беруть участі в процесі окиснення. Рівняння комплексоутворення іонів Au^+ ціанід-іонами



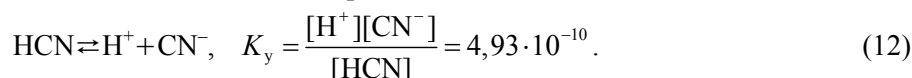
Використовуючи отриманий вираз, (8) записується у вигляді

$$E = 1,68 - 0,059 \log K_y + 0,059 \log \frac{[CN^-]^2}{[Au(CN)_2^-]} = -0,53 + 0,059 \log \frac{[CN^-]^2}{[Au(CN)_2^-]}. \quad (10)$$

Зниження активності іонів золота при зв'язуванні в ціанідний комплекс значним чином знижує величину окисно-відновного потенціалу окиснення золота. При цьому величина ОБП згідно рівняння (10) відповідає новій реакції, що є алгебраїчною сумою реакцій (7) і (9),



Проаналізуємо вплив рН розчину на величину ОБП окиснення золота в присутності ціанід-іонів. Ціанідна кислота є слабкою кислотою і в розчинах дисоціює



Для будь якої слабкої кислоти справедливим є зниження ступеня дисоціації при зниженні рН її розчину за рахунок збільшення числа іонів водню. Виражаючи величину окисно-відновного потенціалу з (10), використовуючи (12), отримуємо залежність величини ОБП ціанідних комплексів золота від величини рН розчину у вигляді

$$E = 0,53 + 0,059 \log [Au(CN)_2^-] - 0,118 \log ([CN^-]_{\text{сум}} - 2[Au(CN)_2^-]) + 0,118 \log (4,93 \cdot 10^{10} + [H^+]),$$

де $[CN^-]_{\text{сум}}$ — сумарна концентрація ціанід-іонів, введених в систему.

Сумарне рівняння представляє залежність між окислювально-відновним потенціалом для рівняння (11) і концентрацією всіх компонентів, що впливають на величину рН. Проведені розрахунки дозволяють представити залежність ОБП в системі $Au-CN-H_2O_2$ у вигляді діаграми Пурбе (рис. 2).

Підставивши в (6) отримані значення окисно-відновного потенціалу для реакції окиснення металевго золота пероксидом водню, синтезованого у воді в результаті дії контактної нерівноважної плазми, в присутності ціанід-іонів для кожного значення рН розчину розрахуємо зміну енергії Гіббса для пари редокс-реакцій (5)–(6)/(11). Результати розрахунків наведені на рис. 3.

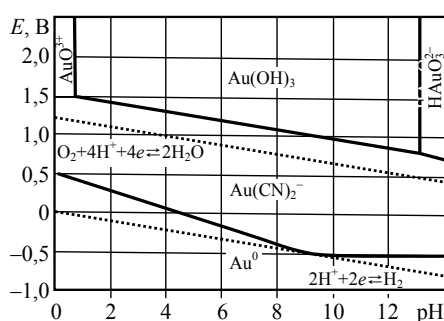


Рис. 2. Діаграма Пурбе золота при температурі 25 °С, $PO_2=1$ атм., $[Au]=1$ моль/л; $[CN]=1$ моль/л

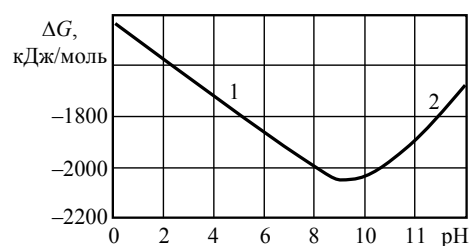


Рис. 3. Зміна стандартної вільної енергії Гіббса в реакції окислення металевго золота пероксидом водню в присутності ціанід-іонів в залежності від рН розчину при температурі 25 °С, $[H_2O_2]=10^{-2}$ моль/л, $[Au]=1$ моль/л; $[CN]=1$ моль/л

Як видно, зміна енергії Гіббса для пари редокс-реакцій (5)–(6)/(11) має вигляд функції з яскраво вираженим мінімумом при $\text{pH}=9,30$ і перегином при $\text{pH}=11,63$ за рахунок зниження концентрації конкуруючих іонів $[\text{H}^+]$, що пригнічують процес дисоціації слабкої синильної кислоти. Для даної системи зменшувальна залежність енергії Гіббса від величини pH середовища пояснюється збільшенням ступеня дисоціації ціанідної кислоти. При $\text{pH}=9,30$ досягається її повна дисоціація, що відповідає максимальній концентрації вільних ціанід-іонів в розчині. Збільшення їх концентрації призводить до зниження концентрації іонів золота за рахунок зв'язування останніх у ціанідний комплекс, що, в свою чергу, призводить до зниження чисельного значення ОВП.

Висновки. Виконано термодинамічний аналіз хімічних перетворень при розчиненні золота в ціанідних розчинах на основі плазмохімічно обробленої води. Виконані розрахунки показали, що істотний вплив на процес має значення лужності (pH) середовища. В досліджуваному інтервалі водневого показника pH 10...14 зміна енергії Гіббса має вигляд функції з мінімумом ($\Delta G=-2050$ кДж/моль) при $\text{pH}=9,30$, що відповідає максимальній концентрації вільних ціанід-іонів в розчині; і перегином ($\Delta G=-1950$ кДж/моль) при $\text{pH}=11,63$, що пов'язано зі зниженням окисно-відновного потенціалу пероксиду водню і переходом до його домінуючої аніонної форми при збільшенні лужності середовища. Розчинення золота ціанідними розчинами, виготовленими з використанням води, підданій дії КНП, доцільно проводити при значенні pH середовища до 11,6.

Література

1. Gold dissolution and activation in cyanide solution: kinetics and mechanism / M.E. Wadsworth, X. Zhu, J.S. Thompson, C.J. Pereira // Hydrometallurgy. — 2000. — Vol. 57, № 1. — PP. 1 — 11.
2. Marsden, J. The Chemistry of the Extraction of Gold / J. Marsden, I. House. — 2nd ed. — Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, 2006. — 682 p.
3. Пивоваров, А.А. Исследование эффективности применения плазмохимически активированных растворов при выщелачивании благородных металлов из рудных концентратов / А.А. Пивоваров, М.И. Воробьева // Metallurgicheskaya i gornorudnaya promyshlennost'. — 2012. — № 5. — С. 60 — 63.
4. Воробйова, М.І. Розчинення срібла в плазмохімічно активованих розчинах / М.І. Воробйова, О.А. Пивоваров // Наукові вісті НТУУ “КПІ”. — 2013. — № 1. — С. 129—134.
5. Senanayake, G. Kinetics and reaction mechanism of gold cyanidation: Surface reaction model via Au(I)-OH-CN complexes / G. Senanayake // Hydrometallurgy. — 2005. — Vol. 80, № 1–2. — PP. 1 — 12.

References

1. Gold dissolution and activation in cyanide solution: kinetics and mechanism / M.E. Wadsworth, X. Zhu, J.S. Thompson, C.J. Pereira // Hydrometallurgy. — 2000. — Vol. 57, # 1. — pp. 1 — 11.
2. Marsden, J. The Chemistry of the Extraction of Gold / J. Marsden, I. House. — 2nd ed. — Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, 2006. — 682 p.
3. Pivovarov, A.A. Issledovanie effektivnosti primeneniya plazmokhimicheskikh aktivirovannykh rastvorov pri vyshchelachivanii blagorodnykh metallov iz rudnykh kontsentratov [The study of application efficiency of plasma chemically activated solutions when leaching precious metals from ore concentrates] / A.A. Pivovarov, M.I. Vorob'yeva // metallurgicheskaya i gornorudnaya promyshlennost' [Metallurgical and Metal Mining Industry]. — 2012. — #5. — pp. 60 — 63.
4. Vorobiova, M.I. Rozchynennia sribla v plazmokhimichno aktyvovanykh rozchynakh [Dissolution of silver in plasma-chemically activated solutions] / M.I. Vorobiova, O.A. Pivovarov // Naukovi visti NTUU “KPI” [Scientific News of NTUU “KPI”]. — 2013. — #1. — pp. 129 — 134.
5. Senanayake, G. Kinetics and reaction mechanism of gold cyanidation: Surface reaction model via Au(I)-OH-CN complexes / G. Senanayake // Hydrometallurgy. — 2005. — Vol. 80, # 1–2. — pp. 1 — 12.

АНОТАЦІЯ / АННОТАЦИЯ / ABSTRACT

М.І. Воробйова, О.А. Пивоваров, В.І. Воробйова. Термодинамічний аналіз хімічних перетворень при розчиненні золота в ціанідних розчинах, виготовлених на основі плазмохімічно обробленої води. Застосування традиційної технології вилучення золота ціануванням супроводжується підвищеними витратами на окремі технологічні операції. Робота присвячена термодинамічному аналізу розчинення золота в ціанідних розчинах, виготовлених з

використанням плазмохімічно обробленої води. Встановлено, що значення рН середовища впливає на процес розчинення золота ціанідними розчинами, виготовленими з використанням води, підданої дії контактної нерівноважної низькотемпературної плазми. Зміна енергії Гіббса для пари редокс-реакцій в досліджуваній системі має вигляд функції з яскраво вираженим мінімумом при рН=9,30 ($\Delta G=-2050$ кДж/моль) і перегином при рН=11,63 ($\Delta G=-1950$ кДж/моль).

Ключові слова: контактна нерівноважна низькотемпературна плазма, ціанідні розчини, золото, окисно-відновний потенціал.

М.И. Воробьева, А.А. Пивоваров, В.И. Воробьева. Термодинамический анализ химических превращений при растворении золота в цианистых растворах, изготовленных на основе плазмохимически обработанной воды. Использование традиционных технологий извлечения золота цианированием сопровождается повышенными затратами на отдельные технологические операции. Работа посвящена термодинамическому анализу растворения золота в цианистых растворах, изготовленных с использованием плазмохимически обработанной воды. Установлено, что значение рН среды влияет на процесс растворения золота цианистыми растворами, изготовленными с использованием воды, обработанной контактной неравновесной низькотемпературной плазмой. Изменение энергии Гиббса для пары редокс-реакций в исследуемой системе имеет вид функции с ярко выраженным минимумом при рН=9,30 ($\Delta G=-2050$ кДж/моль) и перегибом при рН=11,63 ($\Delta G=-1950$ кДж/моль).

Ключевые слова: контактная неравновесная низькотемпературная плазма, цианистые растворы, золото, окислительно-восстановительный потенциал.

M.I. Vorobyova, A.A. Pivovarov, V.I. Vorobyova. The thermodynamic analysis of chemical transformations in dissolving gold in the cyanic solutions made on the basis of plasma-chemically treated water. Usage of traditional techniques of extracting gold by cyanidation is accompanied by increased costs for certain manufacturing operations. The paper is devoted to the thermodynamic analysis of gold dissolution in cyanide solutions made on the basis of plasmochemically activated water. It is established that pH value affects the process of gold dissolution by the cyanide solutions prepared with the use of water treated by the contact nonequilibrium low-temperature plasma. Gibbs energy change for a pair of redox reactions in the system under study has the form of a function with a pronounced minimum at рН=9,30 ($\Delta G=-2050$ kJ/mol), and an excess at рН=11,63 ($\Delta G=-1950$ kJ/mol).

Keywords: contact nonequilibrium low-temperature plasma, cyanide solutions, gold, oxidation-reduction/redox potential.

Рецензент д-р хім. наук, проф. Одес. нац. політехн. ун-ту Кожухар В.Я.

Надійшла до редакції 24 березня 2014 р.