

Півоваров О. А., Скиба М. І.

**ВИКОРИСТАННЯ
КОНТАКТНОЇ НЕРІВНОВАЖНОЇ
НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОЇ ПЛАЗМИ
В ГІДРОМЕТАЛУРГІЙНІЙ
ПРОМИСЛОВОСТІ**

Дніпропетровськ
Акцент ПП
2016

УДК 669.213
ББК 34.331.417я9
ПЗ2

*Рекомендовано до друку Вченою радою ДВНЗ
"Український державний хіміко-технологічний університет",
протокол № 7 від 24.09.2015 року.*

Наукові рецензенти:

Чигиринець О. Е., доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри фізичної хімії Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут"

Верешак В. Г., доктор технічних наук, професор, професор кафедри технології неорганічних речовин та екології "Українського державного хіміко-технологічного університету"

Курмакова М. І., доктор технічних наук, доцент, завідувач кафедри хімії Чернігівського національного педагогічного університету імені Т.Г. Шевченка

Півоваров О. А., Скиба М. І.

ПЗ2 Використання контактної нерівноважної низькотемпературної плазми в гідрометалургійній промисловості: монографія. – Дніпропетровськ: Акцент ПП, 2016. – 206 с.
ISBN 978-966-921-052-4

Монографію присвячено застосуванню контактної нерівноважної плазми як інструмента обробки води та водних розчинів в гідрометалургійному виробництві. У даній роботі представлені теоретичні та практичні дослідження впливу плазмохімічно обробленої води в складі розчинів вилуговування на ефективність вилучення дорогоцінних металів з золотомісної мінеральної сировини, попередньої рудопідготовки, запропоновано апаратурно-технологічне оформлення цих процесів і надано рекомендації щодо їх застосування.

Для наукових, інженерно-технічних працівників, аспірантів, викладачів і студентів вищих навчальних закладів, які спеціалізуються в області виробництва благородних і платинових металів, хімічних та плазмохімічних шляхів їх одержання.

УДК 669.213
ББК 34.331.417я9

ISBN 978-966-921-052-4

© Півоваров О. А., Скиба М. І., 2016

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА	6
ВСТУП	8
РОЗДІЛ 1. Обробка води та водних розчинів в гідрометалургійній технології вилучення золота та срібла з упорної мінеральної сировини	10
1.1 Характеристика і класифікація упорної золото- та срібловмісної рудної мінеральної сировини.....	10
1.2 Фізико-хімічні способи обробки води та водних розчинів вилуговування для інтенсифікації вилучення дорогоцінних металів з упорної мінеральної сировини.....	25
1.3 Використання контактної нерівноважної низькотемпературної плазми для обробки вихідної води та її застосування при вилуговуванні упорної золото- та срібловмісної мінеральної сировини.....	43
РОЗДІЛ 2 Термодинаміка і кінетика вилуговування дорогоцінних металів з упорної мінеральної сировини розчинами на основі плазмохімічно обробленої води	64
2.1 Фізико-хімічні основи розчинення дорогоцінних металів ціанідними розчинами на основі плазмохімічно обробленої води.....	64
2.1.1 Термодинамічний аналіз хімічних перетворень при розчиненні золота в ціанідних розчинах, виготовлених на основі плазмохімічно обробленої води.....	64
2.1.2 Кінетичні характеристики розчинення дорогоцінних металів в ціанідних розчинах, виготовлених на основі плазмохімічно обробленої води.....	73
2.2 Підбір речовин для стабілізації ціанідних розчинів вилуговування, виготовлених на основі плазмохімічно обробленої води, з застосуванням квантово-хімічних розрахунків.....	83
2.3 Кінетика вилуговування дорогоцінних металів з рудного концентрату ціанідними розчинами виготовленим на основі плазмохімічно обробленої води.....	94
2.4 Математичне моделювання вилуговування дорогоцінних металів з мінеральної сировини із використанням розчинів на основі плазмохімічно обробленої води.....	101

РОЗДІЛ 3. Вплив плазмохімічно обробленої води та водних розчинів при підготовці золото- та срібловмісної упорної мінеральної сировини до вилугування.....	113
3.1 Вплив плазмохімічно обробленої води на ефективність механічного подрібнення золото- та срібловмісної мінеральної сировини мокрим способом.....	118
3.2 Вплив подрібнення золото- та срібловмісної мінеральної сировини на інтенсифікацію вилугування дорогоцінних металів ціанідними розчинами, виготовленими на основі плазмохімічно обробленої води.....	130
3.3 Теоретичне обґрунтування доцільності підготовки золото- та срібловмісної сировини до вилугування плазмохімічно обробленими водними розчинами.....	133
3.4 Вплив підготовки мінеральної сировини мокрим способом на інтенсифікацію вилугування дорогоцінних металів.....	138
РОЗДІЛ 4 Вилугування дорогоцінних металів з мідно-золотих руд та концентратів із використанням плазмохімічно обробленої води.....	147
4.1 Закономірності розчинення золота та міді в аміачно-ціанідних розчинах, виготовлених на основі плазмохімічно обробленої води.....	150
4.2 Механізм дії аміаковмісних речовин при розчиненні золота та міді в ціанідних розчинах, виготовлених із використанням плазмохімічно обробленої води.....	153
4.3 Ефективність вилугування дорогоцінних металів з рудних концентратів аміачно-ціанідними розчинами, виготовленими на основі плазмохімічно обробленої води.....	164
4.4 Знешкодження стічних вод та хвостів ціанідного виробництва із використанням способу плазмохімічної їх обробки.....	168
4.5 Апаратурне оформлення технології вилучення дорогоцінних металів з рудних концентратів ціанідними розчинами на основі плазмохімічно обробленої води.....	172
ВИСНОВКИ.....	178

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	180
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ.....	200
ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК.....	202

ПЕРЕДМОВА

Благородні метали, в першу чергу золото, за значенням посідають одне з визначальних місць у розвитку як світової економіки, так і економіки окремої країни. Тому науковим основам їх сировинної бази, ефективним технологіям перероблення золотовмісної сировини та одержання кінцевих продуктів потрібних кондицій з утилізацією корисних компонентів і вирішенню супутніх екологічних проблем світовою науковою спільнотою приділяється особлива увага. Нові економічні умови, в яких відбувається розвиток України з часу набуття неї незалежності, зумовлюють необхідність створення вітчизняної ланки виробництва, яка б забезпечувала повний цикл обігу благородних металів в золотовидобувній промисловості.

Дисперсне золото вміщують продукти видобутку розсипного золота та збагачення природних мінеральних золотовмісних руд – шліхи та концентрати. Концентрати, у зв'язку з розвитком вітчизняної золотовидобувної промисловості, привертають особливу увагу: застосовані у чинній технології традиційні процеси не дозволяють вилучати тонковкраплені в мінерали дорогі метали. Це вимагає додаткових заходів інтенсифікації процесу, що пов'язане як із суттєвим ускладненням технології одержання дорогіх металів, так і додатковими економічними та екологічними проблемами. Така ситуація, звісно, не може задовольнити сучасні вимоги до ефективності, екологічності та безпеки промислових технологічних процесів одержання дорогіх металів, тим більше екологічні законодавства більшості країн-споживачів благородних металів впроваджують до них все більш високі вимоги. В той же час, накопичені теоретичні та практичні результати у галузі інтенсифікації процесів розчинення благородних металів та інноваційні технології, які відрізняються високою ефективністю, відкривають потенційну можливість вирішення вказаної проблеми.

Новим та перспективним в даній області є дослідження та впровадження технологічних процесів на основі досягнень у галузі хімії високих енергій, а саме, використання контактної нерівноважної низькотемпературної плазми. Суть контактної нерівноважної низькотемпературної плазми полягає в тому, що один електрод розташований в рідкій фазі, а інший винесено на деяку відстань від поверхні розчину. На границі розподілу фаз відбуваються окисно-відновні процеси, здійснення яких не можливе при використанні «традиційного електролізу» або впливу на електроліт «чистої» плазми дугового, коронного, таунсендівського або бар'єрного розрядів. Таким чином особливістю використання нерівноважної плазми для проведення процесів активації водних розчинів є широкий спектр хімічних перетворень в газовій та рідинній фазах і, перш за все, на границі розподілення фаз плазмовий розряд – рідина, що дозволяє ство-

рювати з визначеною направленістю технології активації рідких середовищ з глибокими структурними перетвореннями.

У монографії розглянуто фізико-хімічні процеси розчинення дорогоцінних металів ціанідними розчинами, виготовленими на основі плазмохімічно обробленої води. Показана ефективність використання контактної нерівноважної низькотемпературної плазми при підготовці золотовмісної мінеральної сировини різного складу до ціанідного вилугування. Наукові дослідження і висновки роботи підтверджуються всебічними дослідженнями.

ВСТУП

Сучасний стан золотовидобувної промисловості характеризується зниженням якості сировини та залученням до експлуатації «упорних» руд та концентратів, перероблення яких із застосуванням традиційної технології вилучення золота ціануванням не забезпечує достатньо високих показників вилучення дорогоцінних металів і супроводжується підвищеними витратами реагентів та електроенергії на окремі технологічні операції.

Вітчизняні і закордонні фахівці проводять широкий комплекс досліджень з розробки та впровадження у промисловість нетрадиційних методів вилучення дорогоцінних металів з «упорної» сировини та одержання з них золотомісних розчинів: окислювальний випал, автоклавне і бактеріальне вилугування, ультратонке подрібнення, різноманітні енергетичні впливи та ін. Механізм дії більшості з зазначених вище способів інтенсифікації ціанідного вилугування золота з «упорної» сировини прямо або побічно сприяє більш повному розкриттю цінного компонента, що підлягає безпосередньому вилугуванню.

Проте, на думку багатьох закордонних спеціалістів відповідної галузі, не менш ефективною, а іноді, і більш доцільною, є оброблення води, водних розчинів реагентів вилугування та безпосередньо пульпи «упорної» сировини фізико-хімічними методами. Питанням додаткового оброблення води та водних розчинів в гідрометалургійній промисловості займалися професори Секісов А.Г., Резнік Ю.Н., Лавров А.Ю., Бондарь В.В. та інші дослідники. Однак використання води, обробленої за допомогою відомих фізико-хімічних чинників, наприклад електролізу, ультрафіолетовому опроміненню, електричних розрядів, не отримали широкого розповсюдження з багатьох причин, у тому числі через відсутність серійного обладнання і удосконалених технологічних регламентів. Тому більшість з таких технологічних рішень до цього часу не вийшли за межі лабораторних та дослідно-промислових досліджень.

Перспективним методом технологічної підготовки води є використання електричних розрядів, серед яких окремо виділяється використання контактної нерівноважної низькотемпературної плазми для оброблення води та водних розчинів. Плазмохімічно оброблена вода характеризується наявністю значної кількості окислювальних сполук, присутність яких, як відомо, є необхідною складовою ціанідного вилучення дорогоцінних металів в розчин з природної мінеральної сировини.

Сучасний рівень електронної та електротехнічної техніки, новітні матеріали та технології виготовлення електротехнічного устаткування стали базою розробки ефективного плазмохімічного обладнання.

На сьогодні створено ряд промислово-дослідних установок для отримання плазмохімічно обробленої води, проте необхідним є теоретичні та експериментальні дослідження впливу такої води в гідрометалургійній промисловості при одержанні золотовмісних розчинів з мінеральної сировини.

Отже, роботи, спрямовані на удосконалення технології цінідного одержання золотовмісних розчинів з мінеральної сировини з використанням плазмохімічно обробленої води є актуальними.

РОЗДІЛ 1. ОБРОБКА ВОДИ ТА ВОДНИХ РОЗЧИНІВ В ГІДРОМЕТАЛУРГІЙНІЙ ТЕХНОЛОГІЇ ВИЛУЧЕННЯ ЗОЛОТА ТА СРІБЛА З УПОРНОЇ МІНЕРАЛЬНОЇ СИРОВИНИ

1.1 Характеристика і класифікація упорної золото- та срібловмісної рудної мінеральної сировини

Основні джерела вилучення дорогоцінних металів розділяють на три нерівноцінні групи: природні – «геогенні», у вигляді корінних та розсипних родовищ; техногенні – в отвалах порід, хвостосховищ та ін.; вторинні – брак, відходи та лом продуктів радіоелектронної галузі та інших видів виробництва [1]. В Україні є всі три вищезазначені категорії сировини.

Донедавна вторинну сировину у вигляді лому і відходів продукції радіоелектронних і електротехнічних галузей вважали головною сировинною базою по-перше, через, постійну поновлюваність, так як техніка швидко застаріває і підлягає демонтажу, а по-друге, через вміст кольорових і дорогоцінних металів не нижче, ніж у рудах. Проте наразі науковцями вже змодельовані і розроблені нові класи сплавів, які успішно замінюють золото при виготовленні електронних пристроїв, а в недалекому майбутньому зовсім виключать його використання. Тому основними ресурсами вважаються золото- і срібловмісні руди та їх концентрати [2].

Основу сировинної золоторудної бази України складають 16 золоторудних родовищ: 6 – у Закарпатті: Мужіївське, Берегівське, Саулякське, Беганське, Квасівське, Кукляндське; 8 – на Українському щиті: Майське, Клишівське, Юр'ївське, Сергіївське, Балка Золота, Балка Широка, Капітанівське, Южне; 2 – на Донбасі: Бобриківське та Гострий Бугор. Крім того, виявлено 239 рудопроявів та 690 пунктів мінералізації золота [3]. Однак, маючи розвідані запаси та значні прогнозовані ресурси золото- та срібловмісних руд, Україна нині тільки розгортає власний промисловий видобуток дорогоцінних металів.

Родовища рудного золота відрізняються широкою різноманітністю глибини залягання, морфології рудних тіл, складу порід і мінералів, що містять золото. Тому існує чимало різних класифікацій корінного золота [4]. За мінеральним складом руд і технологічними характеристиками корінні родовища золота розділяються на [5]: малосульфідні золотокварцеві; помірно та значносульфідні; важкозбагачувані золотомиш'якові; золотоскарнові; колчеданні; колчеданно-поліметалічні; золотосрібні; золотосурм'яні та ін.

За мінеральними асоціаціями більшість дослідників виділяють наступні геолого-технологічні типи [5, 6]: золотокварцеві, золото-сульфідні, золото-кварц-сульфідні, золото-кварц-халцедон-сульфідні, золото-кварц-вісмутові, золото-кварц-арсенопіритові і антимонітові золото-баритові та золото-карбонатні. На думку багатьох вітчизняних [7–9] та закордонних [10–12] спеціалістів галузі, наряду з вище зазначеною класифікацією, доцільною є типізація руд, в якій за визначаючу ознаку прийнято значення ступеня розкриття і відкриття золота. Відповідно до цієї класифікації серед золотовмісних руд виділяють два технологічних типа [6]: «не упорні», якщо, ці показники дорівнюють або є більшими за 90%, та «упорні», якщо значення відповідних показників нижче 90%. При цьому, під поняттям «упорні», автори, як і інші спеціалісти галузі [13–15], мають на увазі руди та концентрати, що важко піддаються обробці методом ціанідного вилугування. Необхідно відмітити, що у більшості опублікованих наукових праць ця класифікація наразі є най-більш широкоживаною.

Світові тенденції розвитку золотовидобувної промисловості характеризуються планомірним зниженням якості сировинної бази оскільки майже в усіх країнах для розробки залишаються переважно родовища з упорними та бідними рудами. Значною мірою це характерно для більшості вітчизняних родовищ. Комплексні дослідження ступеня розкриття золота в рудах вітчизняних родовищ авторами роботи [6] показано, що тільки для руд ділянок Майського, Клишівського, Капітанівського та Мужіївського родовищ цей показник перевищує 90% і руди належать до не упорного (легкозбагачуваного) типу золотих руд. В той час як для більшості українських родовищ, в тому числі Бобриківського, Балка Широка, Сергієвського та Юр'ївського, цей показник менш за 90 %, але золотовмісні руди відносять до категорії упорних.

Аналіз результатів досліджень вчених, науково-дослідних організацій, досвід передових золотовидобувних країн світу, якими охоплені практично всі відомі в даний час технологічні різновиди золото- та срібловмісних руд, дозволили сформулювати сталі уявлення про «упорні» руди та концентрати [16]. Наразі вважають, що упорність мінеральної сировини може бути обумовлена двома факторами: параметрами речовинного складу руди або концентрату та гранулометриєю золота.

«Упорність», яка визначається параметрами речовинного складу мінералів може бути результатом наявності у руді складових частин, що викликають «хімічну депресію» золота в процесі ціанідного вилугування та присутності в руді компонентів, сорбційно-активних до ціанідних комплексів золота.

Що ж стосується «упорності», пов'язаної із гранулометриєю золота (параметрами розкриття), то в цьому випадку, ускладнення при ціануванні обумовлені тонким вкрапленням дисперсного золота у мінералі-носії, що ізолюють доступ до нього ціанідного комплексу («фізична депресія»). І хоча, наявність в рудах та концентратах дисперсного золота є однією з основних причин технологічної упорності золоторудної сировини, проте поняття «дисперсне золото» залишається одним із самих невизначених у геологічній та технологічній теорії і практиці.

У табл. 1.1. наведені дані по діапазону дисперсності золота в мінералах-носіях за оцінками фахівців.

Таблиця 1.1 – Діапазон дискретності золота в мінералах-носіях, за різними оцінками фахівців

Діапазон дискретності Au в мінералах-носіях	Автор публікації
1	2
Тонка і емульсійна вкрапленість в сульфіді, головним чином в пірит і арсенопірит.	В.В. Людейщиков [7]
Частинки золота розміром $0,5 \cdot 10^{-3} - 0,1$ мм вважаються мікроскопічними, менше $0,5 \cdot 10^{-3}$ мм - субмікроскопічними. Субмікроскопічні частинки золота, в свою чергу, поділялися на ультратонкодисперсні ($0,1-0,5 \cdot 10^{-3}$ мм і колоїднодисперсні (менше $0,1 \cdot 10^{-3}$ мм)	Н.В. Петровська [17] А.М. Гаврилов [18]
Синоніми дисперсного Au: - тонкодисперсні частинки ($<0,1 \cdot 10^{-2}$ мм); - включення Au в кристалічну решітку мінералів-носіїв; - субмікроскопічна ($<0,1 \cdot 10^{-3}$ мм); - тонкодисперсне - колоїдне і т.д.	Л.В. Чугасв [19]
Межі коливань розмірів золотин, мм: самородки більше 10; дрібні самородки $-10 + 5$; крупні $-5 + 2$; середні $-2 + 1$; дрібні $-1 + 0,25$; тонкі $-0,25 + 0,10$; вельми тонкі $-0,10 + 0,05$; пиловидні, менше 0,05.	Дані Главзолота [20]

Продовження табл. 1.1

1	2
Межі коливань розмірів золотин, мм: самородки більше 5; дуже великі – $5,0 + 1,0$; крупні – $1,0 + 0,5$; середні – $0,5 + 0,25$; дрібні – $0,25 + 0,15$; дуже дрібні – $0,15 + 0,07$; тонкі – $0,07 + 0,05$.	Дані Іркутського науково-дослідного інституту дорогоцінних та рідких металів і алмазів (ІРГІРЕ-ДМЕТ) [21]
Наночастки являють собою високодисперсну аерозолів, що мають розмір менше $1,0 \cdot 10^{-2}$ мм; вони практично не виявляються рентгеноспектральним мікроаналізом і глибинним профілюванням вторинною іонною мас-спектрометрією. Межі коливань розмірів золотин, мм: – ультрадисперсні аерозолі – 10^{-6}–10^{-4}; – тонкодисперсні аерозолі (мезодіапазон) – 10^{-3}–10^{-2}; – крупнодисперсні аерозолі (мікродіапазон) – $0,1$ і більше.	Інститут проблем комплексного освоєння надр РАН (ІПКОН РАН) [22]
Синоніми дисперсного золота: мікронне; субмікронне; тонкодисперсне; субмікроскопічне; колоїдне; колоїднодисперсне.	В опублікованих наукових роботах і звітах (мінералогі та рудничні геологи)
Виділення золота з відносно широким діапазоном дискретності розподілення в мінералах-носіях - від окремих атомів в складі мікромінералів, природних сплавів, органічних сполуках до моноелементних кластерів розмірами порядку нанометрів.	Інститут гірничої справи Сибірського відділення Академії Наук (ІГС СВ РАН) А.Г. Секісов [23]

Продовження табл. 1.1

1	2
Межі коливань розмірів золотин, мм: ультрадисперсні аерозолі (нанодіапазон) 10^{-6} – 10^{-4} ; тонкодисперсні аерозолі (мезодіапазон) 10^{-3} – 10^{-2} ; крупнодисперсні аерозолі (мікродіапазон) – 0,1 і більше. Головним критерієм відмінності ультрадисперсного золота від мікроскопічного і субмікроскопічного (у початковому значенні цього терміна) є переважання його міжатомних зв'язків з іншими хімічними елементами в мінералі-носії над моноелементними зв'язками (золото-золото). Під ультрадисперсними золотом вважається тільки його розсіяна в кристалах мінералів форма виділення, що не виявляється сучасними електронно-мікроскопічними методами дослідження.	Висновок – точка зору, якої дотримуються автори р [22, 23]

Так, під таким визначенням часто розуміють як тонкодисперсні частинки золота розміром від $0,5 \cdot 10^{-3}$ – $0,1$ мм [24] та його мікро- та нановиділення до $0,1$ – 10^{-6} мм [25], так і атомарно-кластерний рівень розсіювання золота в мінеральній речовині [26]. При цьому у більшості наукових праць, що публікуються, часто не обумовлюються ні конкретні розміри, ні форми виділення золота, а ці терміни в цілому використовуються як синоніми дисперсного золота. Наявність нанорозмірних часток або структур можна очікувати в тих випадках, коли технологічний процес супроводжується зміною хімічного та фазового стану речовини, тобто при фазових переходах в системах тверде - рідина, тверде - газ, рідина - газ, рідина - рідина і т.д.

З nanoоб'єктів слід виділити кластерні утворення, що містять до сотень тисяч атомів. Кластери металів займають проміжне положення між атомами і масивним металом і представляють його особливий стан зі зміненими фізико-хімічними параметрами [27–29]. Серед кластерів простих речовин особливе місце займають металеві, що обумовлено особливостями їх електронної будови. При експериментальному вивченні металокластерів було виявлено, що для опису їх електронної структури, оптичних властивостей, процесів їх утворення і розпаду, а також взаємодії один з одним та іншими частками можливе використання вже існуючих теорій [30–32]. На рис. 1.1 схематично зображено частинку ультрадисперсного золота в оточенні дисперсного середовища, в даному випадку води, що містить іони Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} та ін.

Термін «кластер» походить від англійського слова «Cluster» – скопичення, концентрація. Приклади таких сполук представлені на рис. 1.1.

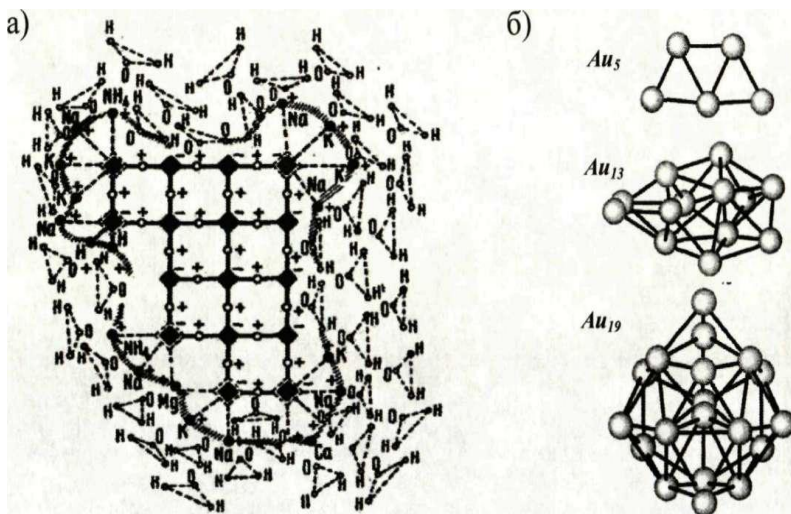


Рисунок 1.1 – Схема і структура часток золота нанодіапазона:
 а) схема будови дисперсної фази у водному середовищі електролітів;
 б) структури кластерів

Вони можуть бути атомними, іонними і молекулярними. В іонних та молекулярних кластерах металеві складові (Au, Ag) стабілізовано лігандами (L). Кластерні сполуки металів (Me) із загальною формулою Me_mL_n розділяють на малі ($m/n < 1$), середні ($m/n \sim 1$), великі ($m/n > 1$) і гігантські ($m > n$). Малі кластери зазвичай містять до 12 атомів металу, середні та великі – до 150, а гігантські – понад 150, при цьому їх діаметр досягає 2 – 10 нм. Провести чітку межу між кластерним і металевим станами важко за рахунок того, що кластери є утвореннями на основі атомів, молекул або іонів, в той час як колоїди представляють конденсований стан речовини. Металеві кластери мають електронну «шубу», яка екранує їх від зовнішніх впливів і, отже, визначає стійкість.

В зв'язку з цим поняття «дисперсне» золото може бути визначено як виділення золота з відносно широким діапазоном дискретності розподілу в мінералах-носіях (від 100 мкм до окремих атомів у складі мікромінералів, природних сплавів, органічних сполук та моноелементних кластерів розмірами порядку одиниць нанометрів) [33]. Враховуючи, що технологічна упорність золотих руд головним чином обумовлена формою знаходження дисперсного золота в мінералах, в роботі [34] досліджено характер міжелементних зв'язків золота з мінералотворюючими елементами.

Встановлено, що воно зустрічається в трьох принципово різних видах:

1) простих сполук (з металами, телуrom, сурмою, вуглецем);
2) комбінованих сполук (з металами і телуrom і (або) сурмою, металами та селеном);

3) комплексних сполук з кількома елементами, що утворюють своєрідні ліганди (з залізом або алюмінієм, миш'яком, сіркою або киснем, наприклад, в арсенопіриті, скородиті, алуніті з органічними молекулами).

Мається на увазі, що мінерали, які виступають носіями дисперсного золота, повинні володіти щільною механічною структурою, абсолютно не проникною для ціанідних розчинів. На підставі вище зазначених положень розроблена класифікація форми знаходження золота, у якій ступінь упорності золотомісної сировини характеризується коефіцієнтом вилучення Au і Ag на стадії ціанідного вилуговування K_E , що виражається через коефіцієнти фізичної та хімічної депресії і сорбційної активності руди. У відповідності до такої класифікації серед упорних золотомісних руд виділяють 3 їх технологічні типи [35]:

«Б» – руди з тонковкрапленим золотом і сріблом (переважає фізична депресія золота та срібла в ціанідному розчині);

«В» – руди, ціанування яких супроводжується хімічною депресією золота мінеральними компонентами-домішками, що проявляють відновні або «ціанідні» властивості;

«Г» – руди, що характеризуються підвищеною сорбційною активністю по відношенню до розчинених в ціаніді дорогіснних металів.

Всередині кожного з трьох типів («Б–Г») виділено технологічні різновиди руд, в залежності від того, які компоненти є конкретною причиною депресії дорогіснних металів при ціануванні. Так, наприклад, до технологічного типу «Б» віднесені руди, що містять тонковкраплене золото у кварц (B_{Si}), сульфідах заліза ($B_{S(Fe)}$), сульфідах кольорових металів ($B_{S(KM)}$), гідроксидах і гідроарсенатах заліза ($B_{OK(Fe)}$). Руди, що відносяться до технологічного типу «В», включають сурм'яністі (B_{Sb}), мідисті (B_{Cu}), піротомісні (B_{FeS}) і теллуристі (B_{Te}) різновиди. До технологічного типу «Г» віднесені вуглисті ($\Gamma_{вугл}$) і глинисті руди ($\Gamma_{гл}$). Таким чином, руди з ультрадисперсним золотом мають щільну механічну структуру, абсолютно непроникною для ціанідних розчинів. Саму сукупність двох факторів: щільність структури мінеральних зерен та дисперсність включеного в них золота і обумовлюють, головним чином технологічну упорність золотих руд та концентратів в гідрометалургійному процесі ціанідного вилуговування.

В Україні за масштабами прояву та рівнем промислового вмісту дорогіснних металів одним з перспективних золоторудних об'єктів вважається Нагольний рудний район (Донбас).

Нагольний рудний район розташований у східній частині Головної антикліналі Донбасу, в області її перетинання субмеридіональним Ровеньківським підняттям, і є відособленою структурно-металогенічною одиницею Центрально-Донбаської металогенічної зони. В межах Нагольного кряжу виділяються дві антиклінальні гілки: північна – входить в систему Головної антикліналі Донбасу, і південна – утворена низкою кулісоподібних антикліналей Гостробугорсько-Бобриківського напрямку. До північної гілки належать Єсаулівська і Нагольно-Тарасівська антикліналі, до південної – Міуська, Крепінська, Гостробугорська, Нагольчанська, Дяківська, Бобриківська. До обох антиклінальних гілок Нагольного кряжу приурочені родовища і рудопрояви золота і срібла. У північній гілці це переважно срібловміщуючі сульфідно-сульфосолні родовища з невеликим вмістом золота: Єсаулівське, Нагольно-Тарасівське, Журавське і рудопрояви: Семенів Бугор, Горіхівське, Греківське. У південній гілці – родовища золота Гострий Бугор, Бобриківське, а також Дяківський рудопрояр і поліметалічне Нагольчанське родовище.

У межах Нагольного рудного району виділяють Єсаулівське, Нагольно-Тарасівське, Бобриківське і Нижньонагольчанське рудні поля [36].

Єсаулівське рудне поле. У його межах відомі срібло-поліметалічне родовище і ряд рудопроярів. Рудні мінерали представлені сфалеритом, галенітом, Ві-галенітом, буланжеритом, бурнонітом. Дещо менше присутні халькопірит, пірит герсдорфит, аргентит, джемсоніт, зелігманіт. Середній вміст цинку – 1,8–10%, свинцю – 2,6–10%, сурми – 0,01–10%. Вміст срібла в галеніті 2200–7700 г/т, в бурноніті – 715 г/т, в буланжериті – 136 г/т, у бляклих рудах – до 18700 г/т, середній вміст срібла в жилах 157 г/т. В окремих жилах виявлено вміст золота до 12 г/т.

Рудопрояр «Комсомольський». Розташований за 3 км на захід від Єсаулівського родовища і приурочений до південного крила Єсаулівської антикліналі. Рудопрояр являє собою серію прожилків та жилу кварц_анкеритового складу потужністю 10–20 см і довжиною більше 130 м з нерівномірними вкрапленнями піриту, сфалериту, галеніту, тетраедриту, халькопіриту, фрейбергіту, лелінгіту. Середній вміст свинцю і цинку – 2,5%, срібла – 71 г/т.

Нагольно-Тарасівський поліметалічний рудопрояр. Розташований в західній частині рудоносного поля і представлений галеніт-сфалеритовим зрудненням прожилково-жильного типу, приуроченим до повздовжніх зон зминання. Рудні мінерали: сфалерит, галеніт, халькопірит, тетраедрит, пірит, арсенопірит, бурноніт, піротин; нерудні – кварц, анкерит, пістомезит, дикіт, донбасит. Вміст корисних компонентів в жильних тілах: свинець – до 2,3%, цинк – до 4,22%, срібло – 5,3 г/т. Рудопрояр розвіданий до глибини 150 м.

Журавське родовище. Є переважно срібловмісним і представлено такими рудними мінералами як сфалерит, галеніт, халькопірит, тетраедрит, ар-

сенопірит, бурноніт, буланжерит, пірит, піротин, аргентит, піраргірит, золото; нерудними – кварц, анкерит, пістомезит, дікіт, хлорит (тарасовіт, донбасит). Срібло концентрується у вигляді емульсійного вкраплення і структур розпаду твердого розчину аргентиту в галеніті, а також воно міститься в сульфосолях. В рудних тілах вміст срібла коливається від 35 до 1834 г/т, золота – становить 8,8 г/т. Золото міститься в піриті (20–40 г/т) і належить до двох генерацій – високопробне 92–930 (Au 7,7–8,8%) і нормальної пробності 796–878 (Au 10,5–17,1%). Однією з типоморфних особливостей золота є високий вміст ртуті (1,8%).

Березівський рудопрояв. Жили кварц-анкеритового складу з вкрапленнями сфалериту, галеніту, бляклих руд, піриту. Вміст у рудах свинцю і цинку становить 1,0%, срібла – 1–737 г/т, міді – до 1,7%, сурми – до 1%, золота – до 2 г/т, кадмію – 4,61–881 г/т, миш'яку – до 0,8%.

Нижньо-Нагольчанське рудне поле розташоване в західній частині Нагольного рудного району, приурочене до Єланчик-Щетівського глибинного розлому і витягнуте в субширотному напрямі на 5 км приширині 1,5 км. Основними мінералами – концентраторами золота є пірит і арсенопірит. Самостійні до 0,3 мм (кристали пластин, дендрити) зустрічаються в жильному кварці. Вміст золота в окремих жилах сягає 79,6 г/т, в різних інтервалах – 36 г/т. За хімічним складом самородне золото належить до ртутистих різновидів: Au – 77,9–97,0%, Ag – 6,9–18,1%, Hg – 0–2,1%, Fe – 0–0,4%, пробність – 852. Кількість срібла коливається від слідів до 187,4 г/т і пов'язана з галеніт-бляклорудною асоціацією. Золото-сульфідна мінералізація просліджена до 1200 м.

Рудопрояв балки Шевцова розташований за 800 м на південь від с. Нижній Нагольчик і представлений кварц-анкеритовими жилами потужністю від 1–2 см до 1 м. Жили не витримані за простяганням та часто переходять у безрудні тріщини. Рудні мінерали представлені сфалеритом, галенітом, рідше – бляклими рудами, бурнонітом, халькопіритом, піритом. Вміст свинцю – до 7,05%, цинку – 8,18%, що в сумі перевищує 9,0%. Прогнозні ресурси золота Донбасу становлять близько 10% всіх прогнозних ресурсів України. Високоперспективні площі зі зруденінням благородних металів займають декілька сотень квадратних кілометрів. Геологічна позиція, вік благороднометалічного зруденіння, рудноформаційні, мінералогічні особливості цих родовищ аналогічні геолого-промислового типу золоторудних родовищ в чорносланцевих товщах.

Стосовно промислового освоєння першочерговим золоторудним об'єктом є Бобриківське родовище, де вже почалася дослідно-промислова розробка [36].

Диреватографічним аналізом встановлено, що основними мінералами золотовмісної проби концентрату є кварц, пірит, кальцит та гетит. Відтак на термограмі (рис. 1.2) в інтервалі температур 100–200°C на диференційній кривій нагрівання (ДТА) при 150°C спостерігається ендоефект, що відповідає видаленню міжшарової та адсорбованої води з мінералів рудного концентрату, а наступний ендоефект при 260°C на кривій ДТА та в діапазоні 200–300°C на диференційній лінії витрати маси (ДТГ) свідчить про видалення структурної води гетиту (Fe_2O_3) [37]. Мінімум на кривій ДТГ при 440°C з відповідним ендоефектом при 430°C на лінії ДТА в інтервалі температур 390–500°C і відповідає термічній дисоціації піриту. Наступний ендоефект на кривій ДТА при 575°C без перепаду води при 540–600°C відповідає поліформному α - β -перетворенню кварцу. Відповідний ендоефект в діапазоні 565–575°C є слідством поліморфного перетворення α - в β халькопіриту, що підтверджується лініями дифрактограми (3,04, 1,85, 1,54). Ендоефект на лінії ДТА при 850°C в межах 750–900°C свідчить про розклад кальциту.

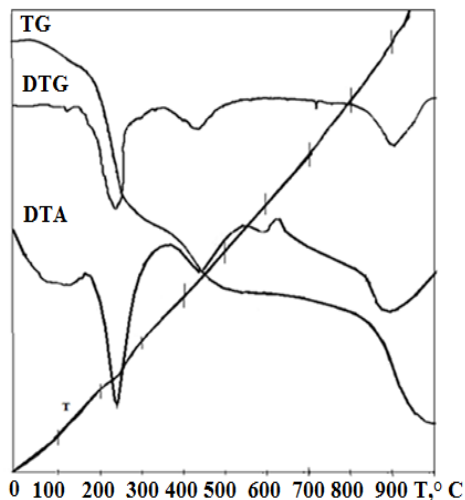


Рисунок 1.2 – Дериватограма досліджуваного золотовмісного рудного концентрату Бобриківського родовища (Донбас)

Результати диреватографічного дослідження підтверджені та доповнені даними рентгеноструктурного аналізу (рис. 1.3), відповідно до якого мінералогічну основу рудного концентрату складають дисульфід заліза FeS_2 зі структурою піриту і марказиту, яким відповідають лінії 3,12; 2,98; 2,69; 2,408; 2,21; 1,63 (з домішками сидериту 1,74; 1,49), кварц з відповідними значеннями dÅ, що дорівнюють 4,35; 4,25; 3,35; 2,24; 2,12; 1,98; 1,54; 1,67; 1,39; 1,28, та кальцит 4,84; 3,02; 2,45. Виділяються чіткі лінії гетиту 4,04; 2,55, іліту 4,95 та монотерміту 2,97. Встановлено також комплекс ліній dÅ 4,00; 2,47; 2,04; 1,44, що характерні для золота та 2,05; 1,37 для срібла [37].

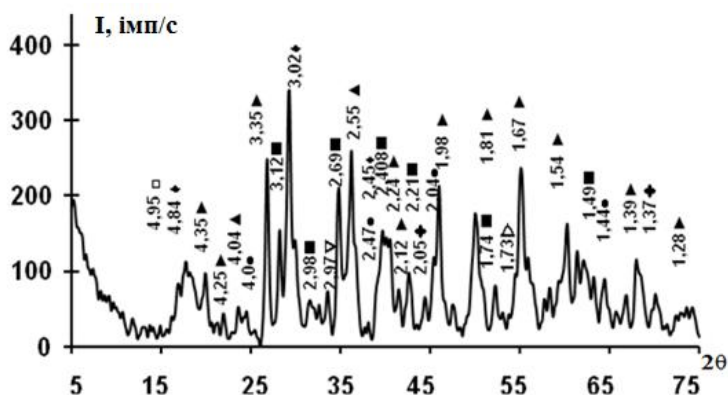


Рисунок 1.3 – Рентгеноструктурна дифрактограма досліджуваного рудного концентрату: ■ – пірит, ▲ – кварц, ◆ – кальцит, ► – гетит, □ – іліт, Δ – монотерміт, • – золото, ♦ – срібло.

З отриманими вище даними мінерального та хімічного складу рудного концентрату узгоджуються і результати інфрачервоної спектроскопії (рис. 1.4).

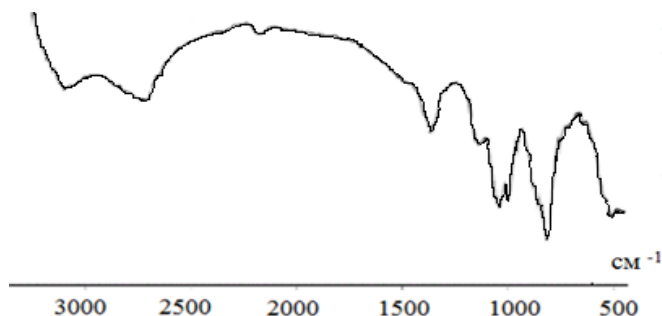


Рисунок 1.4 – ІЧ - спектри фракції рудного концентрату

В ІЧ спектрах рудної фракції ідентифікуються пірит 1602 см^{-1} з характерними лініями поглинання (ЛП) сульфатних груп, чистий α -кварц 540 см^{-1} , який за даними [37] містить характерні лінії близько 540 і 460 см^{-1} , що відносяться до валентних і деформаційних коливань тетрадрів кремній кисневого каркаса (O-Si-O та Si-O-Si). Окрім того, на спектрах також виявлені ЛП при 713 см^{-1} , що відповідають валентним та деформаційним коливанням зв'язків C-O в аніоні $[\text{CO}_3]^{-2}$ і свідчать про присутності кальциту в рудному концентраті. Гетит проявляється на спектрі характерними ЛП в низькочастотній області спектра: 1020 см^{-1} .

Методом спектрального аналізу встановлено, що основну частину проби рудного концентрату складає кремнезем SiO_2 (52,5%), оксид заліза (гетит) Fe_2O_3 (20,3%) та глинозем Al_2O_3 (13,2%) (табл. 1.2). Присутні оксид кальцію (2,8%) і магнію (0,82%), доля оксидів марганцю та калію незначна і становить 0,1 та 1,1%, відповідно. Основними елементами, що становлять рудну частину проби, є Ферум і Сульфур, кількість яких в пробі складає 15,1% і 7,34%, відповідно.

Таблиця 1.2 – Хімічний склад рудного концентрату Бобріківського родовища

Компоненти	Масова частка, %	Компоненти	Масова частка 10^3 , %	Компоненти	Масова частка 10^3 , %
SiO_2	52,5	Mo	70,0	Bi	0,3
Al_2O_3	13,2	Ba	50,0	Nb	1,5
Fe_2O_3	20,3	Zr	15,0	Ce	2
$\text{Fe}_{\text{заг}}$	15,1	Cr	5,0	As	>1
$\text{S}_{\text{заг}}$	7,34	Ni	2,0	Pb	>1
Cu	1,0	Co	1,5		
K_2O	1,1	V	1,0		
MnO	0,1	Sn	0,3		
Zn	0,5	Be	0,1		
Al	7,0	W	< 0,5		
CaO	2,8	P	<50		
MgO	0,82	Ti	0,2		
P_2O_5	0,52	Ga	0,15		
Na_2O	0,8	Li	1,5		
$\text{C}_{\text{орг}}$	0,048	La	2,0		

Дані електронно-мікроскопічного дослідження рудного концентрату дозволяють виділити марказит-піритову мінеральну асоціацію (рис. 1.5). Головним рудним мінералом є пірит I та II генерації. Пірит I генерації представлений формами від розсіяних зерен «пил» і індивідів з чіткими кристалографічними гранями до щільно упакованих агрегатів, сформованих кристалами циліндричної форми нерідко із згладженими краями (рис. 1.5 а). Пірит II генерації присутній у вигляді порфіробластів кубічної або близької до неї форми (рис. 1.5 б) [38].

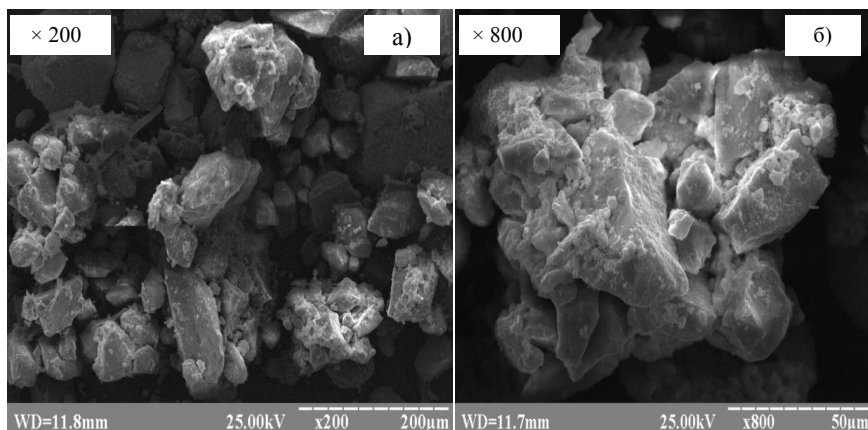


Рисунок 1.5 – Мікрофотографії рудного концентрату
Бобриківського родовища: пірит I (а) та II (б) генерації

Встановлено також моховидні марказит-піритові агрегати (рис. 1.6 а,б), що мають коломорфну та метаколоїдну структуру і відповідно до [38] є результатом сховано-кристалічних скупчень слобоіндивідуалізованого матеріалу пірит + марказит, піротин + марказит + пірит з виділеннями магнетиту та домішками вуглецевої речовини.

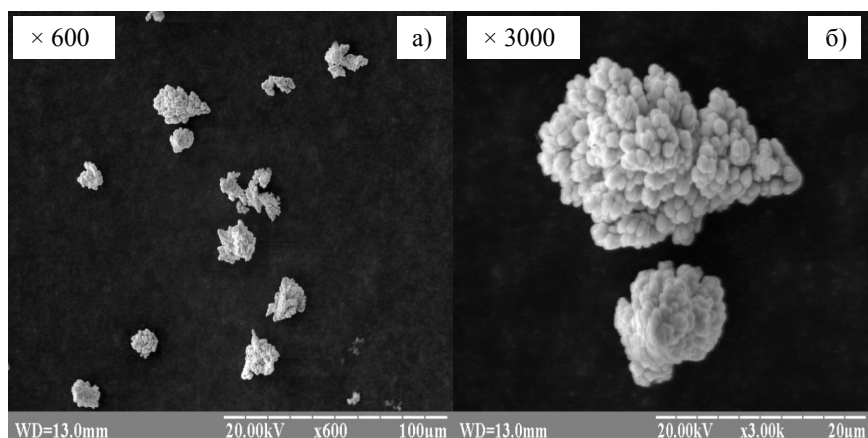
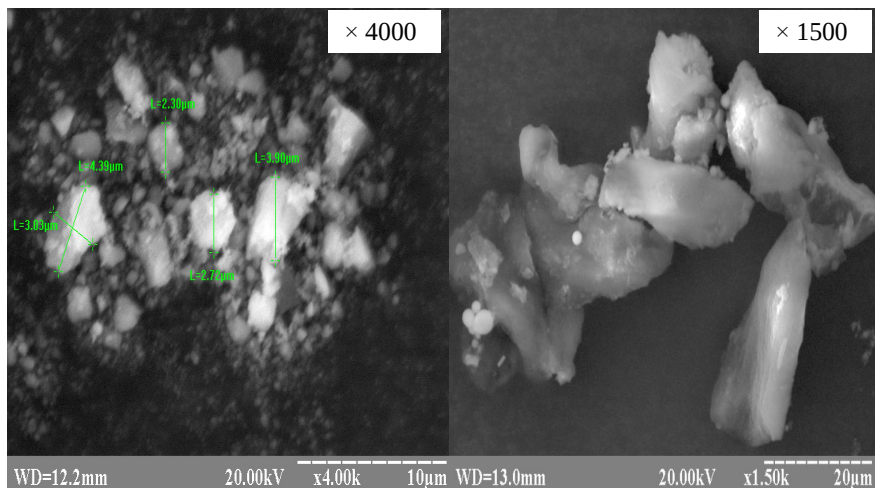


Рисунок 1.6 – Мікрофотографії рудного концентрату
Бобриківського родовища: марказит

В фракції золотовмісного рудного концентрату ідентифіковано мінерали кварцу (рис. 1.7).



а)

б)

Рисунок 1.7 – Мікрофотографії рудного концентрату Бобрівського родовища (а), кварц (б)

Окрім речовинного складу рудного концентрату визначаючим є характеристика золотої та срібної мінералізації сировини за формою їх знаходження в мінералах.

До форм золота, що піддаються прямому ціануванню, як правило, належать вільні зерна металу, а також поверхневі утворення (зростки) золота із сульфідами, кварцом та іншими мінеральними компонентами рудного концентрату. До цієї категорії можуть входити і тонкі (внутрішні) вкраплення золота в окремих мінералах, які характеризується пористою структурою, що забезпечує доступ розчинника до тих часток металу. Золото, що знаходиться у стані тонкої емульсійної вкрапленості в щільних і нерозчинних у ціаніді рудних та рудоутворюючих мінералах (сульфідах, оксидах, силікатах) складає упорну форму для ціанування. На основі дослідження речовинного складу доцільно встановити наступні форми знаходження металів: вільні та у вигляді зростків (підлягає прямому ціануванню), що вилуговуються ціануванням після обробки лугами, хлоридною та нітратною кислотами, а також тонковкраплені у породоутворюючі мінерали.

За даними атомно-абсорбційного аналізу вміст золота та срібла в рудному концентраті Бобрівського родовища склав 22,5 г/т та 36,5 г/т, відповідно. Результати фазового (раціонального) аналізу свідчать, що флотаційний концентрат вихідної дисперсності містить 63,5% золота, що піддається прямому ціануванню (вільне золото та золото в зростках). Головною причиною упорності є його тонка вкрапленість у сульфіді (11,7%) та породоутворюючі мінерали (кварц) (18,8%). На упорність впливають поверхневі плівки на золоті (2,7%), що розчинні в лугах, а також асоціація золота з мінералами, розчинними в хлоридній кислоті 3,3%.

Срібло в досліджуваній мінеральній сировині не має прямого промислового значення і є металом, що може видобуватися паралельно. Прямим ціануванням вилугується переважно 40,1% срібла, 59,8% представлено в упорній формі, з яких 52,2% поєднане з сульфідами, 3,2% вкраплення у мінерали-носії, на 3,1% встановлено присутність плівок, а 1,3% асоційоване з гідроксидами феруму. Таким чином концентрат Бобрівського родовища, характеризується значними запасами упорного дисперсного золота.

Наявність у золотовмісних рудах України декількох форм упорності здійснено віднесення до визначеного різновиду руд на основі того, яка форма упорності переважає. У рудах ділянок Майського, Сергіївського, Клишівського, у власне золотих рудах Мужіївського і Капітанівського родовищ золото представлене переважно у вільному виді і в зростках. У рудах Бобрівського, Капітанівського родовищ основна маса золота є у вигляді тонкого і тонкодисперсного упорного. Частина золота поєднана з сульфідами: в рудах ділянок Сергіївського родовища – з піритом, у рудах ділянок Клишівського родовища – з сульфідами (арсенопіритом). Частина золота пов'язана з залізовмісними мінералами: з магнетитом на родовищі Балка Широка та ділянками руд Сергіївського родовища; з залізною слюдою на Юр'ївському родовищі.

Мінералами-носіями золота у власне золотих рудах Мужіївського родовища є: кварц, каолінит, барит, оксиди заліза, а в комплексних золотополіметалічних рудах основними носіями золота є сульфіді – пірит, галеніт, сфалерит, інколи кварц. Основними мінералами-носіями золота в рудах Клишівського родовища є: арсенопірит, льолінгіт, пірит, біотит, піротин і кварц; у рудах Сергіївського родовища – пірит і магнетит; у рудах родовища Балка Широка – пірит, піротин і магнетит; в окиснених золотовмісних рудах Бобрівського родовища: галеніт, гідрослюда, скородит, ярозит, гетит.

Отже, широка поширеність золотовмісних руд з ультрадисперсними включеннями цінного компонента в природі, і зокрема в Україні, обумовлює необхідність їх масштабного залучення в переробку, що дозволить суттєво збільшити мінерально-сировинну базу золота.

1.2 Фізико-хімічні способи обробки води та водних розчинів вилуговування для інтенсифікації вилучення дорогоцінних металів з упорної мінеральної сировини

По відношенню до методів перероблення упорної золотовмісної мінеральної сировини існує два підходи.

Перший полягає в тому, що ціанування залишається основним способом отримання золотовмісних розчинів, а покращення показників ступеня вилучення дорогоцінних металів досягають за рахунок вдосконалення технологічних режимів, впровадження в схему додаткових процесів екологічної спрямованості та використання спеціальних прийомів ціанування з метою зниження хімічної та фізичної депресії золота.

Відповідно до другої концепції визначено необхідність заміни ціанування іншими процесами, за яких технологічна «упорність» мінеральної сировини проявляється в меншому ступені.

Сучасна технологія одержання золотовмісних розчинів з мінеральної сировини заснована на використанні ціанідного методу вилуговування металів, який має істотні технологічні та економічними переваги порівняно з іншими технологіями і характеризується досить сприятливими перспективами в плані подальшого розвитку та вдосконалення, незважаючи на більш ніж столітню історію його заснування [39]. Разом з тим, передовими золотодобувними країнами світу проводяться роботи інноваційного характеру щодо вивчення можливостей заміни ціанідів, що відносяться до категорії сильно отруйних речовин, альтернативними розчинниками.

На сьогодні у промисловості для хімічного вилуговування дорогоцінних металів відома широка номенклатура розчинників (окрім ціанідів), здатних переводити золото і срібло в розчинний стан [40]. Однак серед значної кількості таких речовин лише деякі з них заслуговують серйозного розгляду з точки зору промислового використання в технології одержання золотовмісних розчинів з мінеральної сировини. До таких систем, зокрема, відносяться тіокарбамід (тіосечовина) [41], тіосульфат натрію і амонію [42], галоїди (розчини бром і фториди бром, йоду [43]).

Протягом декількох десятиріч років науковцями галузі проводяться систематичні дослідження по вивченню і технологічній оцінці перерахованих вище розчинників порівняно з ціанідами [44]. При цьому бралися до уваги наступні чинники: кінетична активність і селективність дії розчинників, їх агресивність по відношенню до різних конструкційних матеріалів, вартість реагентів (з урахуванням можливостей великомасштабного виробництва), наявність ефективних методів вилучення металів з розчинів, а також надій-

них способів знешкодження стічних вод і хвостів гідрометалургійного виробництва. Загальним висновком проведених досліджень є те, що під час переробки рядових та переважної більшості «упорних» золотих руд та концентратів зазначені вище розчинники не можуть конкурувати з ціанідами за технологічними, економічними та екологічними параметрами. Жоден з технологічних варіантів з використанням неціанідних розчинників золота і срібла не може на даний час претендувати на роль універсального гідрометалургійного і фізико-хімічного процесу, яким є на протязі 100 років ціанування. У цьому плані ціанідний метод вилугування залишається і, очевидно, ще досить довгий час буде основним (базовим) способом гідрометалургійної переробки руд і концентратів золота, визначаючи стратегію розвитку світової та вітчизняної золотодобувної промисловості.

Вилугування золота ціануванням – процес повільний та обмежується рядом факторів: ступенем розкриття золотин, формою знаходження золота в мінеральній сировині, ступенем чистоти його поверхні, присутністю в руді речовин, що руйнують ціанід та ін. Процес протікає в дифузійній області та, як правило, визначається дифузією кисню та ціаніду до золота, що знаходиться в мінералах-носіях. Окрім кінетичних факторів процес лімітується вторинними процесами, такими як сорбція розчиненого золота рудним залишком, співосадженням, утворення на поверхні золотин різних плівок та ін. Проте, ціанідний процес постійно удосконалюється, що дозволяє йому досягати найкращих показників серед інших способів вилугування.

Аналіз науково-технічної літератури свідчить, що наразі накопичено значний практичний досвід по удосконаленню та інтенсифікації процесу ціанідного вилугування «упорних» руд та концентратів. Серед наявних в сучасній практиці гідрометалургії методів, основними вважаються: хімічні, біологічні, фізичні, комбіновані та нетрадиційні. Механізм дії більшості із зазначених способів інтенсифікації ціанідного вилугування золота з упорної сировини прямо або побічно сприяє більш повному розкриттю цінного компонента, що підлягає безпосередньому вилугуванню. Проте, на думку багатьох закордонних спеціалістів золотовидобувної промисловості, не менш ефективним, а іноді, і більш доцільним, є обробка води, водних розчинів реагентів вилугування та/або безпосередньо пульпи упорної сировини фізико-хімічними методами. Підґрунтям для обробки води стало сформоване в останні роки уявлення про структуру води та присутність в ній чисельних короткоіснуючих водневих зв'язків між сусідніми атомами водню і кисню молекули води, що створюють сприятливі умови для утворення особливих структурних водних асоціатів – кластерів. У кластерній моделі вода представлена у вигляді суміші з'єднаних водневими зв'язками молекул води, які знаходяться серед вільних не зв'язаних молекул води (рис. 1.8 а, б).

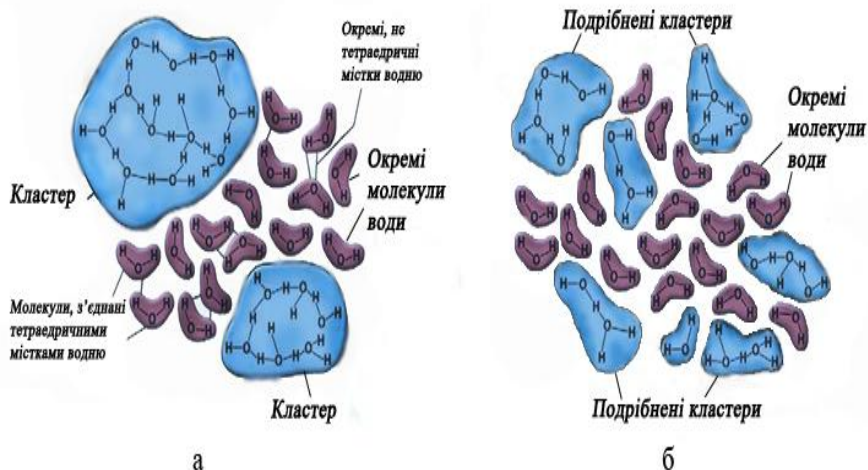


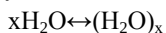
Рисунок 1.8 – Модель «мерехтливих» кластерів (а) та зміни структури води (б) під впливом фізико-хімічних чинників

Повідомлення про можливість існування циклічних асоціатів води в спеціальних умовах стають дедалі поширеними. Автори роботи [45] свідчать, що при розчиненні в рідкому гелії молекули води формують шестичленні кільця (гексамери), на що вказують спектроскопічні дані. Гексамери особливо цікаві, оскільки вони є будівельними блоками льоду. Найбільший інтерес представляє отримання прямих свідчень про реальність такого роду об'єктів. Нещодавно такі докази були представлені при замороженні молекул води до 17 K на поверхню гідрофобних металів Cu (111) і Ag (111) та їх солей [46].

Із використанням скануючої тунельної мікроскопії вдалося отримати виразне зображення гексамерів – плоского нанокристалу льоду з шести з'єднаних між собою молекул води. Спостерігалися також структури із семи, восьми і дев'яти молекул. Ідентифікація структури як гексамерів була додатково підтверджена розрахунками в рамках теорії функціонала щільності. Розрахунки показали, що кластер з 6 молекул H_2O на поверхні як Cu (111), так і Ag (111), приймає найнижчу енергію, якщо він утворює циклічний гексамер, в якому кожен з мономерів має один донорний зв'язок і один акцепторний зв'язок. Інші вчені також зазначають, що структура води явно неоднорідна. Неоднорідності меншою щільності були ідентифіковані як структури з тетраедрично пов'язаних молекул (низькощільні кластери (НЩК)), а неоднорідності більшої щільності (високощільні кластери (ВЩК)) як кластери з порушеними водневими зв'язками.

Порушення зв'язків у ВЩК нарастають з підвищенням температури, в той час як тетраедрична координація в НЩК зберігається, а їх розмір зменшується незначно. Відношення інтенсивності ліній в спектрах рентгенівської емісії, відповідних ВЩК і НЩК, залежить від температури і при 25 °С становить приблизно 2,5:1. Автори зробили висновок, що НЩК відповідає низька енергія і низька ентропія, а ВЩК – висока енергія і висока ентропія, так що, в цілому, між ними існує рівновага, підпорядкована протилежним вимогам мінімізації ентальпії і максимізації ентропії (порушені Н - зв'язки).

Внаслідок наявності таких зв'язків в окремих макрооб'ємах води безперервно з'являються структурні елементи – кластери води різних типів $(\text{H}_2\text{O})_n$ з n від 2 до 250, що утворюють ієрархічну просторову рідкокристалічну структуру. Поява і розклад відбувається за схемою:



Квантово-хімічні розрахунки кластерів загальною формулою $(\text{H}_2\text{O})_n$, де $n = 6\text{--}20$, показали, що найбільш стійкі кластери утворюються внаслідок взаємодії тетрамірних та пентамірних кільцевих структур (рис. 1.9).

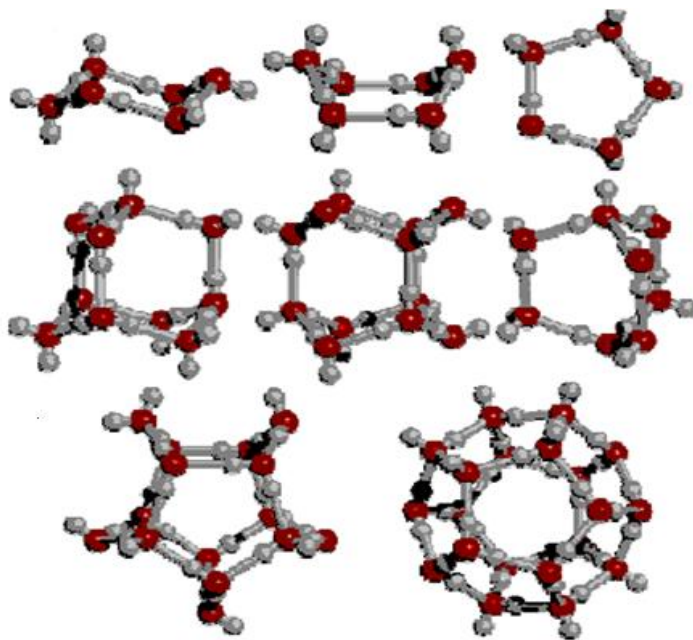


Рисунок 1.9 – Можливі кластери води складу $(\text{H}_2\text{O})_n$, де $n = 6 - 20$

При цьому, структури з формулою $(\text{H}_2\text{O})_n$, де $n = 8, 12, 16$ та 20 є кубічними, а структури $(\text{H}_2\text{O})_{10}$ та $(\text{H}_2\text{O})_{15}$ – пентамірними. Інші структури з $n = 9, 11, 13, 14, 17$ мають змішану будову. Об'єднуючись вони здатні утворювати більш складні структури молекул води (до 1000) (рис. 1.10) [47].

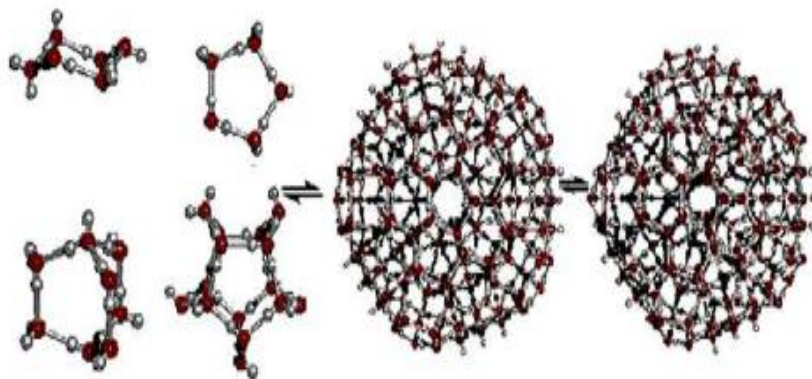


Рисунок 1.10 – Утворення складних кластерів води

В останній час запропоновані інші альтернативні моделі, що описують її аномальні властивості. Так професор Чаплін Н. (London South Bank University) розрахував структуру води, в основі якої лежить ікосаедр (рис. 1.11) [48]. Відповідно до цієї моделі вода складається з 1820 молекул H_2O , що в два рази більше ніж в попередній моделі (рис.1.12). Ікосаедр складається з 13 більш дрібніших структурних елементів. При цьому, як і в відомих моделях, структура цього крупного асоціату базується на більш дрібних асоціатах.

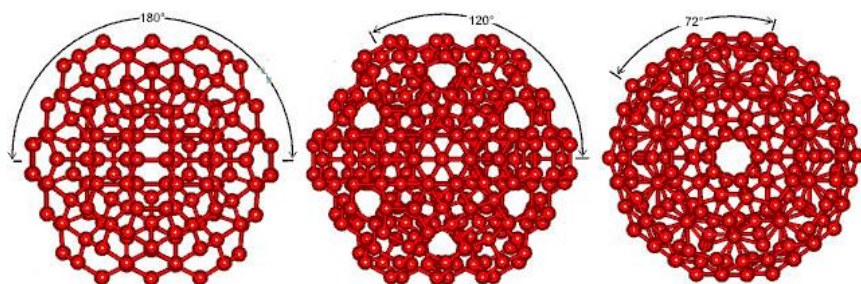


Рисунок 1.11 – Формування ікосаедра води в моделі Н. Чапліна [48]

Відносна стабільність кластерів залежить від зовнішніх факторів – впливу електромагнітних полів, температури, тиску. Внаслідок дії чинників різної фізико-хімічної природи вода може набувати специфічних властивостей, що називається ефектом активації. Вода і водні розчини здатні протягом певного часу зберігати набуті властивості, а потім знову переходити в рівноважний стан.

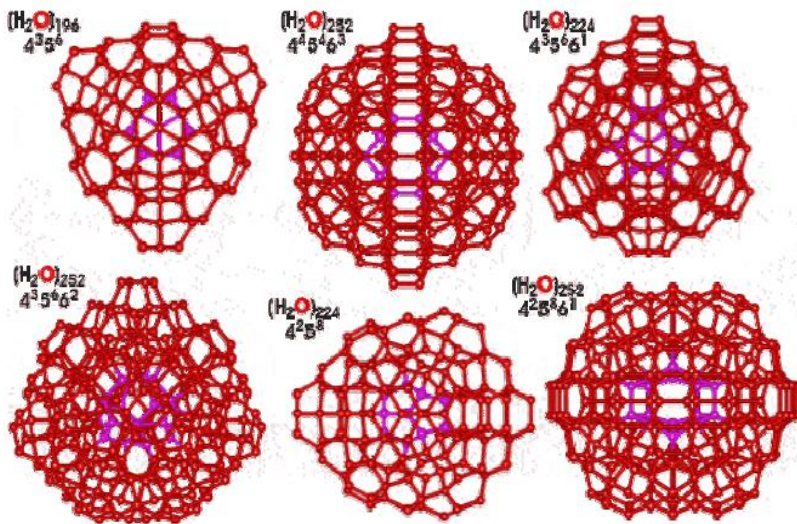


Рисунок 1.12 – Різні кластери води із різною симетрією $n = 196, 224, 252$ в моделі Н. Чапліна [48]

Зміна структурної будови води впливає на її фізико-хімічні властивості, як-то в'язкість, густина, електропровідність, розчинна спроможність та ін., а також на реакційну здатність води за рахунок утворення нової кластерної структури.

Особливістю різноманітних способів обробки води та водних розчинів є здатність підвищувати їх активність під час вилюговування дорогоцінних металів з сировини. Оскільки в результаті обробки у рідині генеруються активні сполуки, що характеризуються окислювальними властивостями, то застосування активованих водних середовищ дозволяє не лише забезпечувати попереднє окислення мінералів та часткове розкриття золота, а й створити умови для подальшого ефективного ціанування, скоротити тривалість технологічного циклу та підвищити продуктивність процесу.

Відтак, відомо спосіб водопідготовки для гідрометалургійного вилуговування руд та концентратів, який полягає в опроміненні розчину світлом, переважно в ультрафіолетовому діапазоні. В результаті такої обробки за рахунок фотолізу води і перетворенню розчиненого в ній двохатомного кисню в озон, забезпечується формування в розчині додаткових гідроксил-іонів, іонів гідроксонію і діоксиду (пероксиду водню) [49].

Використовують фотохімічний спосіб підготовки реагентів для вилуговування металів з упорних руд. З цієї метою, синтез реагентів здійснюють електрохімічним методом обробки вихідного розчину в мембранному електролізері та подальшому впливі на газ і воду, що виділяються при електролізі, фотохімічним методом [50]. Для підвищення інтенсивності ціанідного вилуговування металів з руд використовують також попереднє опромінення розчину реагентів прискореними електронами з енергією від 50 KeV до 1,7 MeV [51].

Запропоновано електрохімічний спосіб підготовки реагентів для вилуговування металів з миш'яковистих сульфідних руд, що включає електроліз розчину NaCl або приготовленої на його основі пульпи [52]. При електролізі розчину хлориду натрію на аноді утворюється хлор, який частково залишається у вигляді газових бульбашок, частково розчиняється в кислотному середовищі. На катоді паралельно протікає процес відновлення катіонів водню. При цьому з процесом виділення бульбашок водню на катоді відбувається також утворення гідроксидів в розчині електроліту. Крім того, при електролізі в міжелектродному просторі утворюється гіпохлорит натрію NaClO. Молекулярний хлор та гіпохлорит натрію, що присутні в розчині, являють собою реагенти, що активно взаємодіють з сульфідами і арсенопіритом, тому можуть бути використані для вилуговування металів, навіть таких стійких як золото. До недоліків способу відносяться: низька інтенсивність електролітичного синтезу і непродуктивне виділення газоподібного хлору, що унеможливає реалізацію процесу в промисловості. В роботі [53] представлено технологічну схему водопідготовки, розробленої на базі створеної лабораторної установки, яка забезпечує інтенсивне утворення метастабільних комплексних радикалів та іонів при фотоелектрохімічній обробці порівняно простих первинних реагентів.

Для надання воді нових властивостей та синтезу активних окисних сполук деякими дослідниками пропонується використання комбінації ряду методів. Відтак, відомо спосіб приготування водного розчину реагентів для вилуговування золота з руд та концентратів, в якому готують розчин реагентів, що містять кисень (гідроксид натрію) і/або галоген (хлорид натрію), і ведуть його електроліз в мембранному електролізері, що складається з анодної і катодної камер [54]. При цьому, для формування в бульбашках, що утвори-

лися в анодній камері в результаті електролітичного розкладання води, мономатомарної і трьохатомарної (озону) форм активного кисню, проводять опромінення прианодного простору ультрафіолетовим випромінюванням (230–250 нм). Як свідчать автори, застосування отриманих таким чином реагентів при подальшому ціанідному вилуговуванні дозволяє підвищити вилучення золота з руд і концентратів на 10–12%.

Тими ж авторами запропоновано інший спосіб підготовки реагентів [55], який, як і попередній, включав електрохімічну обробку водного розчину первинних, активно дисоціюючих реагентів, що містять кисень і/або галоген, в мембранному електролізері з утворенням газорідинної суміші. Однак в такому процесі для підвищення виходу електролітичних газів і пероксиду водню перед електрохімічною обробкою запропоновано в водний розчин вводити мінеральні кислоти або гідроксиди лужних металів і кисень повітря. А після електрохімічної обробки газорідинну суміш, що утворюється в розчині або пульпі, піддають подальшій ультразвуковій обробці. Показано, що обробка пульпи ультразвуковими коливаннями призводить до коалесценції та схлопуванню бульбашок водню і хлору, при цьому за рахунок інтенсифікуючої дії супутнього ультрафіолетового випромінювання відбувається утворення соляної кислоти, яка, реагуючи з гіпохлоритом натрію, створює хлорноватисту кислоту. Остання є сильним окиснювачем золота і проникаючи в мікротріщини в мінералах-носіях, суміш утворювана при схлопуванні мікробульбашок, спільно з хлорид-іонами, забезпечує інтенсивне вилуговування дисперсного металу, що досягає не менше як 90%.

Інтенсифікувати процес вилуговування упорних Cu–Au руд також дозволяє електрохімічна обробка підвідвальних вод з попередніми додаванням солі NaCl у кількості 20 г/л, що забезпечує утворення концентрації активного хлору 1,5 г/л і збільшує швидкість вилучення металів в продуктивний розчин в 2,8÷6,0 рази [56]. Електрохімічна обробка пульпи з метою розкриття золотомісного мінералу запропонована та обґрунтована в ряді робіт [57, 58]. Найбільш перспективним є бездіафрагменний метод обробки суспензій, що забезпечує високу інтенсивність протікання анодних та катодних процесів на границі контакту сульфідів при витратах електроенергії від 1 до 3 кВт·год. на 1 т руди.

Відомо також спосіб переробки рудної сировини [59], в якому вилуговування проводять водним ціанідним розчином з активним киснем при гідродинамічному впливі, що забезпечує режим кавітації при закрученні потоку суспензії мінеральної сировини, яка містить газ і тверду фазу. Внаслідок гідродинамічної кавітації в рідині виникають: вільні радикали – $\text{H}^\cdot$, $\text{HO}_2^\cdot$, молекули – H_2 , H_2O_2 , гідратовані електрони та ін. Радикали, пероксид водню та атомарний кисень є сильними окисниками, що миттєво вступають в реакцію

з мінералами та золотом. В результаті використання зазначеного метода інтенсивність вилуговування золота підвищується на 10–20%.

Таким чином, можна зробити висновок, що метою попередньої обробки води або водних розчинів реагентів вилуговування та безпосередньо пульпи упорної сировини є утворення окислювальних сполук (пероксида водню, озону, атомарного хлору та ін.). Останні в подальшому можуть бути використані для попереднього окислення мінералів, оскільки, як відомо, вилучення ультрадисперсного золота вимагає зміни мікроструктури мінералів-носіїв (у першу чергу підвищення пористості і формування мікротріщин) і мікроагрегації атомів елементів-домішок, а також в якості додаткового донора окислювальних сполук під час ціанідного вилуговування.

Авторами [60] для ефективної підготовки упорної сировини до вилуговування запропоновано процес двостадійного окиснення мінеральної матриці. Процес здійснюється у дві стадії: перша - первинне окислення поверхні сульфідних мінералів фізико-хімічним методом на основі спрямованого фото-електрохімічного впливу з утворенням контактної поверхні, концентруванням розчиненого кисню, іонів водню і двовалентного заліза в плівковій воді, що контактує з мінеральними частинками, і формує мікроділянки з елементною сіркою; друга – до окислення кисень-хлорвмісними реагентами, які синтезуються в електрохімічному і фото-електрохімічному реакторах, і (або) бактеріями *Acidithiobacillus ferrooxidans* і *Acidithiobacillus thiooxidans*.

Аналіз наведених способів демонструє, що найбільш широко використовуваними реагентами в гідрометалургійних технологіях на принципово нових фізико-хімічних методах є пероксид водню та хімічні реагенти на його основі: пероксид водню; приготовлений активний пероксид-ціанідний розчин (за певних умов пероксид водню не окиснює ціанід); метастабільні пероксид-гідроксидні або пероксид-гідроксильні комплекси, синтезовані безпосередньо в рідкій фазі пульпи та в розчинах, якими пульпа буде оброблятися перед ціануванням.

Первинний метастабільний пероксид водню найбільш просто може бути утворений у водному розчині шляхом його електролізу, фотолізу, насичення озоном. Активне окисне комплексоутворююче середовище формується при оптимальному співвідношенні метастабільного і умовно стабільної форми пероксиду водню і груп гідроксидних, пероксидних і гідроксонієвих супутніх сполук. При цьому висока ефективність процесу досягається за рахунок: одержання метастабільною пероксиду водню і його «супутників» в робочих розчинах або пульпі; зниження витрати основних реагентів (NaCN з 0,03 до 0,01%); підвищення виходу в розчин золота з руди з 5–20% до десятків відсотків. Найбільш ефективним, у тому числі з економічної точки зору, для окислення та вилуговування упорних геоматеріалів є застосування полі-

реагентних комплексів, отриманих на основі активних форм кисню, що утворюються за допомогою генерації озону з кисню повітря з подальшим продукуванням пероксиду водню. Проте перелічені способи характеризуються низькою селективністю процесу та підвищеними енергетичними витратами.

З точки зору сьогодення та перспективними та інноваційними є розробки із використанням наукових та практичних досягнень хімії високих енергій, а саме плазмохімічні процеси.

Їх особливістю є компактність технологічного обладнання та висока продуктивність у поєднанні з високою якістю кінцевих продуктів, що характеризуються унікальними властивостями, які не можливо отримати іншими способами. Взаємодія газового розряду з розчинами може бути здійснена декількома способами: контактуючим із рідиною розрядом між розташованими в газовій фазі електродами; розрядом, в якому роль одного або обох електродів виконує розчин електроліту [61]. Процеси в системах першого типу подібні звичайним гетерогенним плазмохімічним процесам, коли активні частки, що генеруються в плазмі дифундують до границі розподілу фаз та ініціюють хімічні перетворення в розчині. В системах другого типу струм розряду проходить через електроліт, що суттєво змінює властивості границі розділення фаз плазма-рідина. При цьому плазма може утворюватись в вихідному плазмоутворювальному газі, що містить пари розчинника або в паровій оболонці, які утворюються в середині рідкої фази. Можливі конфігурації плазмово-рідинних системи (ПРС), що розрізняються роллю металевих та електролітних електродів.

На рис. 1.13. наведено варіанти чередування границь розподілу фаз між металом, плазмою і розчином в ПРС різних типів. Ознакою, що відрізняє плазмово-рідинну систему від класичної електрохімічної, є утворення однієї або двох міжфазних границь плазма-розчин. Плазмові утворення в цих системах можуть не мати прямого контакту ні з металевими електродами, ні з зовнішньою атмосферою. Найбільш простою та детально дослідженою плазмово-рідинною системою є тліючий розряд, в якому одним з електродів, частіше за все катодом, слугує розчин електроліту. Ймовірно до цього ж типу відносяться анодні мікророзряди, що виникають в результаті пробією окисної плівки на поверхні зануреного в розчин електроліт у таких металів, як Al, Ta, Nb. Особливо виділяють ПРС, в яких, плазма утворюється всередині розчину, має достатньо великий об'єм, що дозволяє обробляти матеріали, комбінуючи вплив плазми та активованого плазмою розчину (рис. 1.13 д).

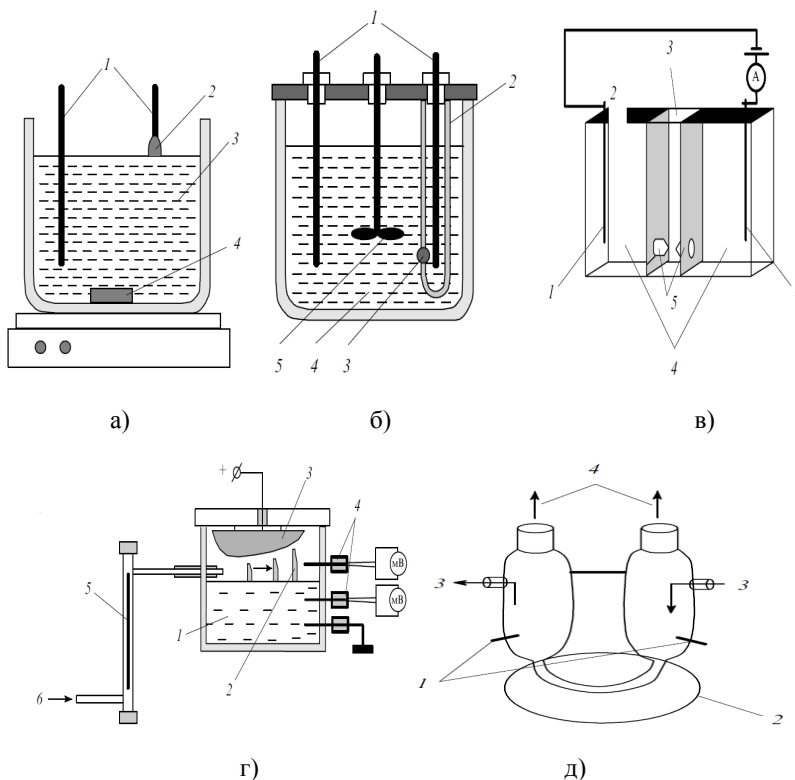


Рисунок 1.13 – Конфігурації розрядних комірок. В дужках наведено порядок чередування межі розділу фаз між металом (М), плазмою (П) та розчином електроліту:

а – комірка для тліючого розряду (М-Е-П-М): 1 – електроди, 2 – зона плазми, 3 – електроліт, 4 – магнітна мішалка;

б – комірка для діафрагменного розряду (М-Е-П-Е-М): 1 – електроди, 2 – кварцова ампула, 3 – діафрагма (зона плазми), 4 – електроліт, 5 – магнітна мішалка;

в – комірка для ковзного розряду (М-Е-П-М): 1 – розчин, 2 – розряд, 3 – профільний електрод (анод), 4 – електроліт, 5 – магнітна мішалка;

г – комірка для діафрагменного розряду з буферними камерами (М-Е-П-Е-М): 1 – електроди, 2 – зона плазми, 3 – активна зона, 4 – буферні камери, 5 – кварцові ампули із діафрагмами; 6 – подача газу;

д – комірка для ініціації об'ємного розряду в трубці із розчином (М-Е-П-Е-П-Е-М): 1 – електроди, 2 – зона горіння розряду, 3 – циркуляція розчину електроліту, 4 – до зворотного холодильника.

Закордонні фахівці також приділяють особливу увагу щодо розробки установок з синтезу плазмових, тліючих, бар'єрних та електролітичних розрядів для обробки води та водних розчинів. Насамперед це пов'язане з можливістю надання розчинам нових фізико-хімічних властивостей, зміни їх структури та синтезу нанорозмірних неорганічних сполук.

Авторами роботи [62] запропоновано новий спосіб очищення води від органічних сполук із використанням розробленої установки контактного тліючого розряду як на поверхні так і в середині розчину (рис. 1.14). Інші автори [63] створюють розряд мікоплазми та застосовують для синтезу нанорозмірних неорганічних сполук (рис. 1.15).

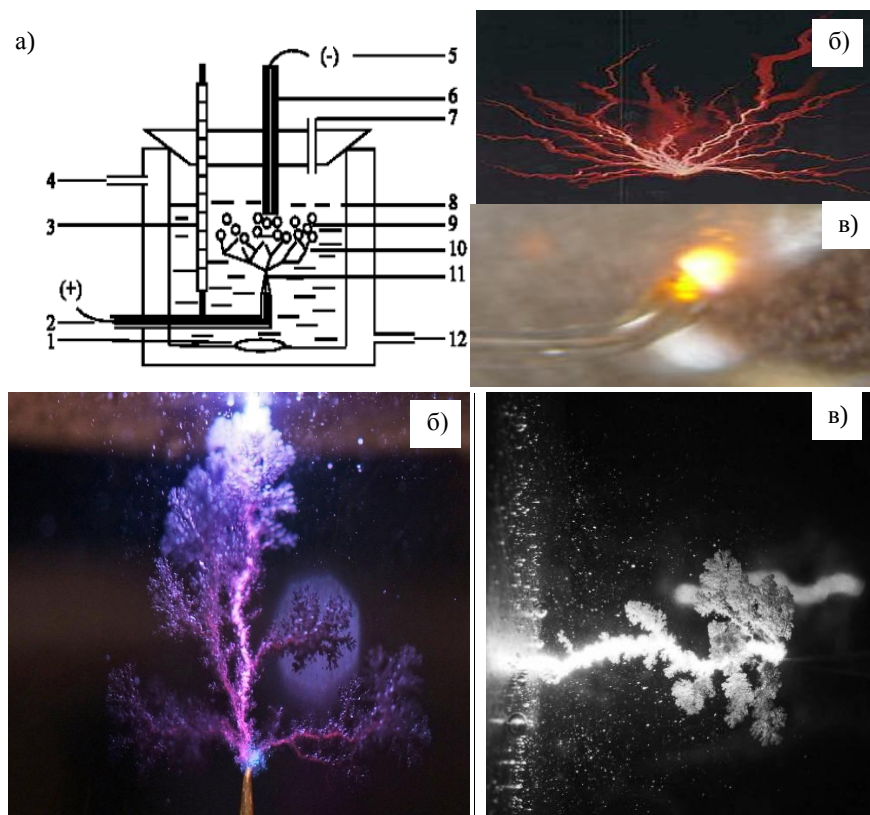
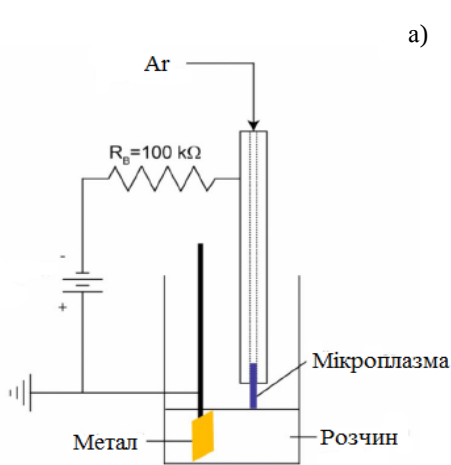


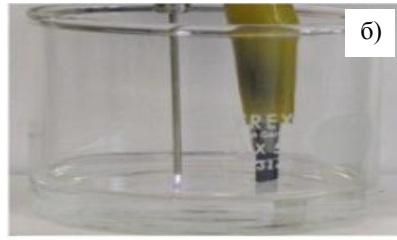
Рисунок 1.14 – Схема установки контактного тліючого розряду:

1 – мішалка; 2 – анод; 3 – термометр; 4, 12 – охолодження; 5 – катод;
6 – графіт; 7 – отвір для взяття проб; 8 – рівень розчину; 9 – бульбашки газу;
10 – площа тліючого розряду; 11 – платиновий дріт.

Фото тліючого розряду на поверхні (б) та в розчині (в)



а)



б)



в)

Рисунок 1.15 – Конфігурації створення розряду мікроплазми (а), фотографія розряду (б) та масиву з п'яти розрядів (в)

Авторами роботи [64] запропоновано установку, в якій розряд утворюється при атмосферному тиску у повітрі між поверхнею водного електроду і металевим електродом з високим значенням змінного струму (60 Гц), напругою 20 кВ, відстанню між двома електродами між 3 мм, діаметром плазмового стовпа 3–10 мм (рис. 1.16). Дослідження свідчать, що початок пробою відбувається на поверхні води і закінчується на металевому електроді.

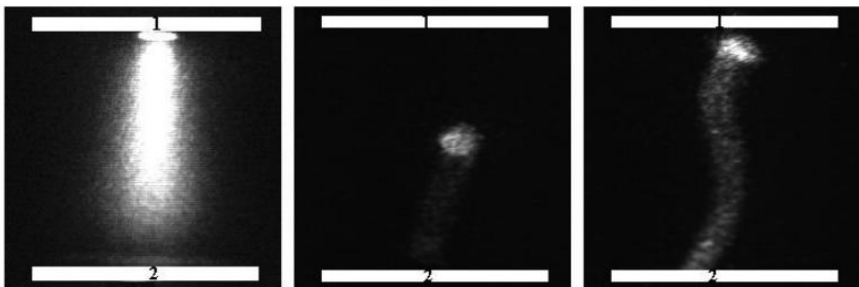


Рисунок 1.16 – Високошвидкісні фотографії розряду. Верхній електрод (1) металевий електрод; нижній електрод (2) вода електрода. Відстань між електродами 1,3 см

На сьогоднішній день створення чіткої класифікації плазмово-розчинних систем навряд чи можливе. Була запропонована класифікація, що заснована на аналізі числа границь розподілу фаз метал-розчин і плазма-розчин та їх чередування. Важливою особливістю будь якої ПРС є саме динамічна границя розділу фаз плазма-розчин. Досить обмежені експериментальні дані, що характеризують цю границю, отримані тільки для тліючого розряду з електролітним електродом, причому переважно для випадку, коли поверхня розчину електроліту слугує катодом. Для нестаціонарних розрядів (не імпульсних), наприклад діафрагменного, такого роду дослідження набагато складніші і в теперішній час практично відсутні. Можливо припустити, що основні властивості динамічної границі розподілу фаз плазма-рідини в зазначених типах розрядів є близькими. Тому розглянемо лише тліючий розряд з електролітним катодом. Проводячи аналогію між тліючим розрядом з електролітним катодом та класичним тліючим розрядом пониженого тиску, слід відмітити, що величина катодного падіння потенціалу у поверхні електроліту визначається двома характеристиками – коефіцієнтом емісії електронів з розчину (γ) та таунсендівським коефіцієнтом об'ємної іонізації (α). Виміри дають величину катодного падіння потенціалу у поверхні електродів від 300 до 800 В [65]. Ці значення суттєво перевищують нормальне катодне падіння потенціалу в тліючих розрядах з металевими електродами, що вірогідно пов'язано з низьким коефіцієнтом γ .

Оцінки, засновані на припущенні, що тліючий розряд з електролітним катодом при малих значеннях струму розряду (не більше десятка мА) можна розглядати як нормальний тліючий розряд, дають значення $\gamma = 10^{-4} - 10^{-3}$. Високі значення падіння потенціалу у поверхні електролітних катодів визначають достатньо значний вихід первинних активних часток в тонкому поверхневому шарі розчину. Іонне бомбардування поверхні розчину не тільки призводить до його ефективної хімічної активації, але викликає ефект, аналогічний класичному катодному розпилюванню - переніс компонентів розчину в зону плазми. Відповідно до [66] коефіцієнт переносу молекул розчинника визначає як число молекул води, які вибиваються з розчину в розрахунку на один падаючий іон перевищує 10^2 , коефіцієнт переносу розчиненої речовини приблизно пропорційний його мольній долі в розчині. Виникаючий в процесі такого катодного розпилення струм пари має лінійну швидкість в мажах $50 - 100 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$. Енергія, що витрачається на формування, складає до 50% повної енергії розряду. Наявність нерівноважного потоку пари призводить до того, що незалежно від природи основного плазмоутворюючого газу найважливішу роль в утворенні плазми відіграє іонізація молекул води, причому, основними іонами в зоні плазми є H_3O^+ та H_2O^+ . Не меншу роль відіграє цей потік ініційованих розрядом процесів в розчині. Урахування переносу реагентів та

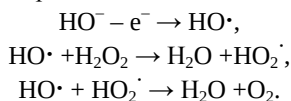
продуктів реакції в газову фазу під дією іонного бомбардування необхідно при аналізі механізму даних процесів. Той факт, що рекомбінаційні процеси з участю первинних активних часток проходять майже виключно в області катодної області свідчить про необхідність окремого розрахунку швидкостей процесів, що ініціюються первинними частками в катодній плямі та вторинними (наприклад, пероксидом водню) в об'ємі розчину. Незважаючи на існуючі відмінності ПРС, основною причиною плазмової активації розчинів є їх бомбардування іонами, пришвидшеними поблизу поверхні розчину в області приелектродного (головним чином катодного) падіння потенціалу. Вона викликає нерівноважну дисоціацію та іонізацію, перш за все, молекул розчинника. В результаті в водних розчинах з'являються радикали $H\cdot$, $OH\cdot$ та сольватовані електрони. Цей шлях активації та послідовних хімічних взаємодій є близьким до добре вивченого в радіаційній хімії [67]. Вихід первинних активних часток залежить від катодного падіння потенціалу, що формується.

Другим важливим ефектом іонного бомбардування поверхні розчину є перенос компонентів розчину в зону плазми; мають місце дані про кінетику в умовах тліючого розряду атмосферного тиску [68, 69]. Безсумнівно, процеси переносу, що ініціюються іонним бомбардуванням, суттєво впливають і на властивості інших нестаціонарних ПРС, в тому числі на рух плазмових згустків в розчині. У випадку нестаціонарних розрядів (діафрагменного, об'ємного) в об'ємі електроліту ініціюється розповсюдження ударної хвилі, дія якої також може вплинути на хімічні процеси в розчині. Контакт зони плазми з поверхнею розчину, вочевидь, викликає активацію розчину шляхом «розчинення» активних часток, що утворюються в плазмі по достатньо добре вивченому механізму. Однак кількісний внесок цього механізму активації в спостережувані виходи продуктів хімічних реакцій в розчинах досліджено незначний. Вірогідно, що він може бути значно високим, коли зона плазми знаходиться всередині розчина, як у випадку анодних мікророзрядів або діафрагменного розряду.

В рамках представленої вище спрощеної схеми при відсутності ланцюгових реакцій, що ініціюються розрядом в розчинах, вихід кінцевих продуктів окисно-відновних процесів не може перевищувати вихід первинно активних часток. Так, наприклад, в роботі [61] знайдено, що вихід продуктів окиснення з підвищенням концентрації солі наближується до знайденого в цих же дослідженнях виходу радикалів $OH\cdot$. В цілому дані не протиречить такому припущенню; виключення складають лише непомірно високе окиснення, отримане при малій величині значення струму розряду (0,1 мА). Перші кількісні дослідження утворення пероксиду водню в ПРС були виконані Клементом [61].

В подальшому детальне вивчення утворюваного плазмою пероксиду водню в водних розчинах під дією розряду пониженого тиску з анодом, розташованим в газовій фазі, були проведені Хіклінгом. За даними цих авторів, пероксид водню утворюється в кількості, пропорційно кількості пройденного струму; при накопиченні пероксиду водню в розчині протікають реакції його розкладення, що в кінцевому результаті призводить до встановлення стаціонарної концентрації H_2O_2 . Кількість H_2O_2 , утвореного в розчині при проходженні даної кількості струму, не залежить від його сили та факторів, що впливають на природу розряду. Є припущення про первинне утворення в розчині гідроксильного радикала, димеризація якого дає пероксид водню. При великих концентраціях пероксид водню розкладається, взаємодіючи з тим же радикалом $\text{OH}\cdot$. Було встановлено порівняно слабку залежність виходу пероксиду водню від природи і концентрації електроліту (включаючи водні розчини сірчаної кислоти та аміаку), а також від природи первинного плазмоутворюючого газу та тиску. Кінетичні криві утворення пероксиду водню, отримані за даними роботи [61] в різних дослідженнях для умов тліючого розряду ілюструють, що при близьких значеннях струму розряду початкові виходи пероксиду водню за струмом практично однакові, в той час як його граничні концентрації розрізняються більш ніж на порядок. В зазначених вище роботах Хіклінга досліджено також процес розкладення пероксиду водню під впливом розряду на 0,05 М розчини Na_2HPO_4 , H_2SO_4 та NaOH з різними початковими концентраціями H_2O_2 .

Встановлено, що в розчинах сірчаної кислоти та фосфату натрію кількість пероксиду водню під впливом розряду змінюється до тих пір, доки не буде досягнуто стаціонарної концентрації, що відповідає даним в експериментах по синтезу пероксиду водню. В лужному розчині іде безперервне розкладення гідроген пероксиду з єдиним виходом по струму, що автори пояснюють наступними анодними процесами:



Реакції відновлення, ініційовані плазмою в розчинах, досліджені значно менше, ніж окисні процеси. Найбільш систематичні дані отримані в різних працях Клименка щодо осадження металів або оксидів з розчинів солей та відновлення ряду кислот. Відновлення хлорату калію в нейтральному середовищі іде до хлорит-іонів. Відновлення KBrO_3 протікає ефективно вже у нейтральному розчині. Хромової кислота майже повністю відновлюється до солі хрому(III). В умовах звичайного електролізу відновлення хлорної кислоти не відбувається. Дія розряду призводить до її відновлення, при чому ступінь відновлення залежить від концентрації кислоти.

Співвідношення відновних процесів при класичному електролізі та в умовах плазмової активації представлено в табл. 1.3.

Таблиця 1.3 – Особливості процесу відновлення в умовах класичного електролізу та тліючого розряду

Електроліт	Класичний електроліз	Тліючий розряд
KNO_3	Продукти – NH_3 , NH_2OH	Продукти – HNO_2 , NO , N_2O
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	Легко відновлюється	Не значне відновлення
KClO_3	На Cu-Pt електроді не відновлюється або відновлюється не значно, на Fe - електроді значне.	Відновлення (12%) Відновлення (90%)
KBrO_3	Легко відновлюється на Pt - електроді	Відновлення (90%)
H_2CrO_4	Відновлюється до $\text{Cr}_2(\text{CrO}_4)_3$	Відновлення (88%)
HClO_4	Не відновлюється	Ступеневе відновлення (до 40%)

Плазмово-розчинні системи, в яких розчин електроліту виступає в ролі одного або обох електродів розряду, представляє з себе нерівноважні системи, де хімічна активація протікає переважно в тонкому поверхневому шарі, суттєво визначається параметрами газового розряду та пов'язаними з ним процесами на границі розподілу фаз плазма – розчин.

Викликають зацікавленість процеси оброблення води за допомогою електричних розрядів, серед яких окремо виділяється застосування контактної нерівноважної низькотемпературної плазми (КНП) для оброблення води та водних розчинів [67]. Під час плазмохімічної обробки вода піддається впливу ультрафіолетового випромінювання, електролізу, гідравлічному удару, імпульсному розряду, дії озону та атомарного кисню, що відбувається під час однієї технологічної операції, на відміну від комбінованих методів обробки води, наведених вище. До особливостей води, обробленої під дією плазми, відноситься поява в ній стійкого пероксиду водню та надперекисних сполук. Також у результаті плазмохімічного оброблення води здійснюється стала, характерна для магістральної води без додаткового оброблення, динамічна рівновага, що призводить до часткового або практично повного руйнування кластерів з утворенням додаткової кількості вільних, не зв'язаних між собою

молекул води. Підтверджують дану гіпотезу спектральні аналізи, проведені за допомогою інфрачервоного спектрометра Magna-750 у діапазоні зміни хвильових чисел $4000\text{--}100\text{ см}^{-1}$ хімічно чистої води та води, обробленої контактною нерівноважною низькотемпературною плазмою. Отримані дані показали, що невеликі за величиною, але відтворювані відмінності для плазмохімічно обробленої води спостерігались в області 700 см^{-1} , де проявляються коливання, зі зміщенням атома водню, що бере участь у міжмолекулярному водневому зв'язку (лібраційні коливання ОН). Максимум смуги поглинання даної частоти інфрачервоного спектру зазнавав низькочастотного зміщення від 714 см^{-1} до 680 см^{-1} , що свідчить про зміну структури та міжмолекулярних, зокрема, водневих зв'язків. При цьому слід припустити, що має місце руйнування стабільних водневих зв'язків у водному середовищі за рахунок енергії нерівноважної плазми, яке призводить до руйнування кластерів на більш дрібні, і у свою чергу, впливає на зміну фізико-хімічних властивостей води в напрямі підвищення її реакційної та проникної здатності. Отримана плазмохімічно оброблена вода зберігає набуті властивості до 7 діб. Важливо, що плазмохімічний метод оброблення води є економічним, оскільки забезпечує досить низькі питомі енерговитрати під час підготовки води.

Відомості що до впливу плазмохімічно обробленої води на процес вилуговування дорогоцінних металів практично відсутні. Тому актуальними є дослідження, які б охопили основні стадії технологічної лінії одержання дорогоцінних металів з мінеральної сировини. Таким чином, використання для підготовки води в золотовидобувній промисловості нетрадиційних та комбінованих методів, які включають в себе ряд послідовних операцій впливу на водне середовище та пульпу, з огляду на інтенсифікацію технологічних процесів, підвищення показників ступеня вилучення дорогоцінних металів є досить ефективним. Поряд з тим, низка додаткових операцій, впроваджених на етапі вилуговування, значно ускладнює технологічний процес, потребує суттєвих енергетичних та сировинних витрат. Більшість з наведених способів додаткової підготовки води не вийшли за межі лабораторних досліджень через відсутність серійного промислового обладнання. Серед наведених методів увагу привертає використання контактної нерівноважної низькотемпературної плазми. Даний метод підготовки води, з одного боку поєднує ряд впливів різного характеру, з іншого боку, є простим у реалізації та економічним. Особливістю застосування плазми є мінімізація технологічних стадій, на відміну від багатостадійних процесів в усталеній ціанідній технології вилучення золота з мінеральної сировини. Тому, як показали лабораторні та дослідно-промислові дослідження наведені вище, слід вважати перспективним його застосування в золотовидобувній промисловості для вилучення дорогоцінних металів з упорної мінеральної сировини.

1.3 Використання контактної нерівноважної низькотемпературної плазми для обробки вихідної води та її застосування при вилугуванні золото- та срібловмісної упорної мінеральної сировини

Суть способу утворення контактної нерівноважної низькотемпературної плазми полягає в тому, що один електрод в реакторі знаходиться в рідкій фазі, а інший розташований на деякій відстані від поверхні розчину, що призводить до нових можливостей плазмової обробки [70]. В замкненому електричному ланцюгу проходить фарадеевський струм, тому на границі розподілу газ-рідина можуть відбуватися такі окисно-відновні процеси, здійснення яких неможливо при використанні «традиційного електролізу» або впливу на електроліт «чистої» плазми дугового, коронного, таунсендівського або бар'єрного розрядів. Процеси, що протікають під дією контактної нерівноважної низькотемпературної плазми (КНП) умовно можна розділити на електрохімічні та плазмохімічні.

Для здійснення плазмохімічної обробки води та водних розчинів у лабораторних умовах сконструйовано експериментальну установку, схему якої відображено на рис. 1.17. Як видно з рисунка вихідна напруга надходить на підвищувальний трансформатор. З вторинної обмотки трансформатора перемінний струм подається на мостовий випрямлювач і далі вже пульсуюча напруга через баластний резистор подається на електроди реактора. Додатково до анода реактора підключений пристрій підпалу, який формує імпульси амплітудою 15кВ при тривалості до 1,5 мс. Імпульси чітко синхронізовані з фазою пульсуючої напруги. У момент формування імпульсу підпалу відбувається пробивання між електродами реактора вакуумного простору, який створюється шляхом відсмоктування газової фази з реактора вакуум насосом. Виникає різке падіння опору, в результаті якого починає протікати анодний струм, створюючи розряд. Напруга горіння розряду практично не змінюється і становить 750–900 В. Величина струму розрядного проміжку обумовлена опором плазми і значенням напруги, що прикладена до системи плазмовий розряд – баластний регулятор. Показник напруги регулюється за принципом фазового методу, тобто середнє значення фазової напруги, що подається в реактор залежить від фази пульсуючої напруги на аноді і моменту подачі імпульсу підпалу. Плазма формується в момент підпалу і згасає в момент закінчення пульсацій анодної напруги. Частота повторення такого процесу складає 100 Гц.

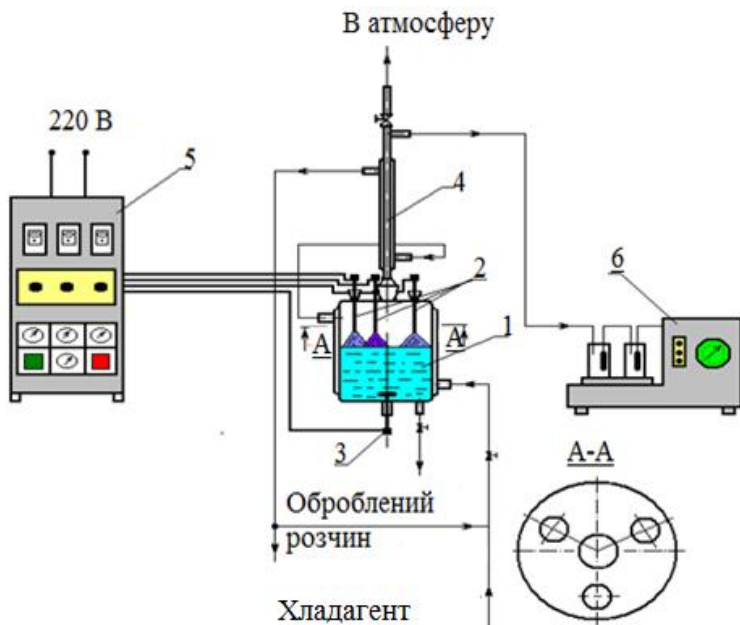


Рисунок 1.17 – Лабораторна установка для плазмохімічної обробки води та водних розчинів

У табл. 1.4 наведені основні експлуатаційні параметри лабораторної установки.

Таблиця 1.4 – Експлуатаційні параметри установки

Параметри	Електроживлення	Величина
Вхідна напруга	Перемінне однофазне	~50 Гц; 220 В
Вихідна напруга	Постійне, пульсуюче, регульоване в межах	700–1500 В
Струм навантаження	Максимальне значення	0,3 А
Напруга підпалу	Амплітуда Тривалість імпульсу	12000–15000 В 1,0–1,5 мс

Регулювання струму розряду, що застосовується в пристрої, здійснюється зміною моменту підпалу відносно фази регулюючим пристроєм, яким у даному випадку слугує сам реактор. Розглянемо процес плазмохімічної обробки рідини при зниженому тиску і виникненні стовпа контактної нерівноважної плазми при виведеному в газову фазу аноді і катоді, заглибленому в рідину.

Стадії процесу: відкачування газової фази з ректора до заздалегідь заданого тиску; підключення електродів і подача високої напруги; підпал; безпосередньо плазмохімічна обробка.

Розглянемо більш детально кожен етап дії контактної нерівноважної низькотемпературної плазми:

а) у реакторі зазвичай знаходиться тяж повітря, що і в приміщенні і при звичайній відкачці газу його склад залишається яким і був тільки більш розрідженим. У рідині при зниженні тиску відбувається зменшення кількості розчиненого в ній газу;

б) при підключенні електродів в системі виникає електричне поле високої напруги. Відповідно до результатів виконаних наукових досліджень щодо контактної та безконтактної активації рідини (БАР) при переміщенні рідини або впливу на неї електричного або магнітного полів відбувається її активація, яка полягає в отриманні термодинамічно нерівноважних рідин з мікрокластерними структурами зі змінним окисно-відновним потенціалом (ОВП) практично без зміни їх рН і хімічного складу. Після припинення впливу спостерігається релаксація параметрів БАР до рівноважних значень [71, 72]. Автори роботи [72] пояснюють таку активацію виникненням поблизу анода і катода стійких високоенергетичних резонансних систем з осцилюючих диполів (два і більше) - води, OH^- [73]. У статичні такі системи з диполів нестійкі (ефект колапсу), але в динаміці при резонансі проявляється ефект динамічної стабілізації нестійких станів. Змінне електромагнітне поле від резонансної системи двох синхронно-осцилюючих диполів (СОД) має вузький спектр частот (резонансний ефект) і швидко зменшується $\sim 1/n$ (де $n > 3$). Таким чином, передбачається, що відбувається розпад більш великих кластерів, з яких складається вода, на більш дрібні кластери. Згідно роботі [71] максимум спектра випромінювань від СОД імовірно припадає на діапазон частот СВЧ, так як для OH^- характерні частоти обертових переходів ~ 2 ГГц (довжина хвилі $\lambda_0 = 18$ см). За даними, які належать до класичної кінетичної теорії Семенова-Хіншельвуда [73] при високих значеннях напруженості електричного поля в середовищі повітря можуть відбуватися реакції дисоціації O_2 , N_2 , а також рекомбінації $\text{O} + \text{O}_2 = 3\text{O}$ і $\text{N} + \text{N}_2 = 3\text{N}$. При цьому відповідні ланцюги реакцій можуть розгалужуватись, тобто при простому біомолекулярно-

му зіткненні, що супроводжується зникненням однієї активної частинки, виникає кілька нових активних частинок атомів кисню або азоту.

Підпал плазми. Відповідно до роботи [74] для тліючого розряду вираз напруги пробою можна представити у вигляді:

$$U_n = PL / \left(\frac{1}{D} \cdot \ln \left[CPL / \ln \left(\frac{1}{\gamma} + 1 \right) \right] \right) \quad (1.1)$$

де P – тиск у газорозрядному проміжку, кПа;

L – відповідно довжина розрядного проміжку, мм;

C, D – константи рівняння ударної іонізації;

γ – коефіцієнт вторинної іонізації.

При цьому в момент підпалу плазми спостерігається яскравий спалах, відповідна реакції горіння. Хімічні перетворення в подібних нерівноважних реакціях здійснюються двома послідовними процесами, в кожному з яких утворюється молекула продукту, а тимчасово зниклий один з активних центрів заміщується центром, що його доповнює. При цьому, якщо швидкість, з якою утворювані активні частинки, перевищує швидкість їх зникнення, то концентрація активних частинок зростає експоненціально з часом, аж до досягнення певного стаціонарного значення.

в) плазмохімічна обробка; механізм утворення частинок оксидів металів включає бімолекулярні реакції мономерних іонів металів або їх кластерів [75] з утворенням частинок критичного розміру. Швидкість утворення первинних частинок може бути описана рівнянням Арреніуса [76]. Розмір часток оксидів металів залежить як від вихідної концентрації водорозчинних солей металів, рН середовища, так і від властивостей середовища, в якому утворюються ці частинки [78]. Фізичні властивості границі плазма-розчин і характер активації хімічних процесів у розчині в значній мірі залежать від полярності електрода, розташованого в газовій фазі. У разі електролітного катода падіння потенціалу у поверхні розчину вище і більш ефективно протікають окисні процеси [79]. Вплив плазми на поверхню рідини здійснюється в результаті ряду складних, взаємопов'язаних процесів енергетичного, масового і зарядного обмінів частинок плазми з молекулами і частинками рідини, що оброблюється. Результатом таких взаємодій є десорбція атомів і молекул з поверхні, десорбція і випаровування частинок рідини, зміна структури і фазового стану. При плазмовій обробці відбувається взаємодія рідини з активними і неактивними частинками плазми, які мають високу кінетичну або потенційну енергію. Розрізняють фізичну і хімічну взаємодію часток. При фізичній взаємодії частки мають в основному кінетичну енергію, яка може перевищувати

теплову на кілька порядків. Заряджені частки мають також високу потенційну енергію – енергію рекомбінації. У зв'язку з цим, частки набувають здатність при зіткненні з поверхнею рідини фізично вибивати її частки, молекули і іони. При хімічній взаємодії активні частки мають високу потенційну енергію, обумовлену наявністю ненасичених хімічних зв'язків. Взаємодія таких часток з рідиною веде до формування хімічних сполук [80]. Вимірювання катодного падіння потенціалу в тліючому розряді з електролітним катодом дають значення від 200–400 В при великих значеннях струму до 800 В при малих значеннях. Це перевищує звичайні значення нормального катодного падіння потенціалу в тліючому розряді зниженого тиску. Величина анодного падіння може досягати 200 В, що значно більше відповідних значень для тліючого розряду з металевими електродами [81]. Бомбардування поверхні розчину іонами, прискореними в області приповерхневого стрибка потенціалу, викликає утворення хімічно активних часток за механізмом, подібним з радіаційно-хімічним. У разі водних розчинів основними первинними активними частками є радикали $\text{H}\cdot$, $\text{OH}\cdot$ і сольватовані електрони. Іони, що інжектують із зони плазми можуть рекомбінувати з іонами розчинника, приводячи до утворення радикалів. Можливість цього процесу визначається енергетичною ефективністю сольватації інжектованих іонів. Вихід сольватованих електронів і радикалів $\text{OH}\cdot$ при дії тліючого розряду на воду та водні розчини дорівнює згідно [82] 3,3 моль/Фарадей і (6,5–9,4) моль/Фарадей, відповідно. Основним стійким окислювачем, що генерується в водних і змішаних розчинах електролітів під дією плазми різних типів розряду як при атмосферному, так і при зниженому тиску є пероксид водню H_2O_2 . Виходи за струмом кисню і водню, що спостерігалися в тліючому і контактному розрядах за всіх умов значно перевищують одиницю. У спектрі випромінювання плазми розряду з рідинними електродами за всіх умов спостерігаються лінії атомів водню, смуги радикалів, молекулярного азоту і NO (при використанні повітря як вихідного плазмоутворюючого газу). При використанні розчинів солей в спектрі випромінювання з'являються лінії атомів відповідних металів [83]. Плазма розряду неоднорідна в осьовому напрямку. Компонентний склад плазми у катода і анода сильно різний. У процесі обробки повністю розділити фізичну і хімічну взаємодії, вказати який-небудь один процес, що відповідає за ефект плазмового впливу, неможливо. Кожен з процесів несе в собі елементи іншого. Результат обробки, обумовлений одночасним впливом на рідину різних факторів і визначається параметрами створюваної плазми. Однак у реальних процесах плазмової обробки можна виділити превалюючий механізм, що визначає ефективність їх перебігу. Наприклад: пероксид водню утворюється в результаті димеризації радикалів $\text{OH}\cdot$ в кількості пропорційній кількості струму, що пройшов. При його накопиченні в розчині протікають реак-

ції розкладання, що призводить до встановлення стаціонарної концентрації H_2O_2 . Зміна складу і властивостей води обумовлюються в такій системі тим, що позитивні іони, прискорені в області анодного падіння потенціалу, бомбардують поверхневий шар рідини і викликають дисоціацію та іонізацію молекул води з утворенням хімічно активних частинок-радикалів і сольватованих електронів. Крім того, джерелом хімічної активації є також зона плазми позитивного стовпа розряду над водою. Таким чином, ефективність активації хімічних процесів у рідині під дією розряду визначається двома процесами – бомбардуванням поверхні води іонами, що були прискорені в області катодного падіння потенціалу, і утворенням хімічно активних частинок у зоні плазми над водою.

В роботах [84, 85] представлені реакції в рідкій фазі під дією низькотемпературної плазми в умовах зниженого тиску. Було розглянуто різні розміщення електродів: анод у рідкій фазі; анод і катод у газовій фазі; анод у газовій фазі, в катод у розчині. Останній варіант є найбільш перспективним, оскільки відсутнє розчинення матеріалу анода. Основною особливістю розглянутих систем є поява межі розподілу фаз між плазмою і рідким розчином електроліту, що призводить до виникнення нових специфічних явищ, пов'язаних з процесами перенесення зарядів. Встановлено, що простір поблизу межі розподілу фаз розчин – газ поводить себе як катод при реалізації процесів класичного тліючого розряду і водночас з тим відіграє роль анода в рідкій фазі. Тобто має місце існування біполярного електроду, яким є рідина. Іони, які потрапляють з плазми в розчин, рекомбінують з утворенням хімічно активних часток і накопичуються в розчині, змінюючи його електропровідність, в'язкість та інші фізико-хімічні властивості.

Оброблення води плазмохімічним методом базується на здійсненні плазмового розряду в парах води над поверхнею рідкої фази. Основну роль у фізико-хімічних перетвореннях займають процеси, у яких приймають участь плазмові електрони. За рахунок процесів іонізації, дисоціації і дисоціативного прилипання електронів плазми до молекул води, термічної дисоціації і дисоціації через збуджені коливальні рівні молекул води в зіткненнях $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ утворюються такі іони, атоми і молекули як H_2O^+ , OH^- , H^- , H^+ , H_2 , що ініціюють ряд хімічних іонно-молекулярних реакцій і внаслідок яких утворюється велика кількість нових компонентів. Такі елементи дифундують до стінки – електроду реакційного простору, що омивається водою, і можуть поглинатися, обумовлюючи процес активації води. Під час активації води нерівноважною плазмою за рахунок дипольного моменту та підведення високої напруги до системи відбувається часткова переорієнтація молекул.

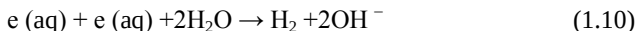
На першому етапі дії контактної нерівноважної плазми спостерігається реакція утворення іонів, збуджених молекул води і вторинних електронів:



Після зіткнення частинки зникають згідно наступних реакцій:



Початкова концентрація таких частинок у воді достатньо велика, тому з високою ймовірністю протікають реакції рекомбінації радикалів з утворенням продуктів активації:



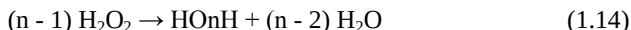
Наступними мають місце радикал-реакції, які призводять до ланцюгового механізму розкладу води і формування пероксидних й надпероксидних сполук.

Утворені під дією контактної нерівноважної плазми гідроперекисні радикали особливо інтенсивно виникають у воді, що містить розчинений кисень. У свою чергу гідроперекисний радикал сприяє утворенню кисню:



Пероксид водню, що накопичується в ході хімічних перетворень схильний до полімеризації з утворенням поліоксидів водню.

У загальному випадку процес можна описати таким сумарним рівнянням:





З використанням термодинамічного підходу була проведена оцінка ймовірності реалізації різних маршрутів процесу утворення пероксиду водню і його полімерних сполук.

Тепловий ефект реакцій розраховували виходячи з ентальпії утворення при стандартній термодинамічній температурі 298 К:

$$\Delta H^\circ = \sum (v_i \Delta H^\circ_{f,i})_{\text{прод.}} - \sum (v_i \Delta H^\circ_{f,i})_{\text{реаг.}} \quad (1.20)$$

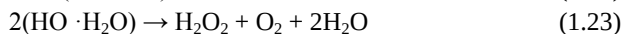
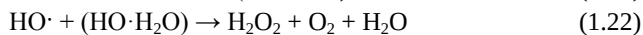
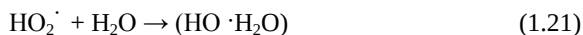
При розрахунку вільної енергії Гіббса були використані відповідні величини для продуктів реакції і вихідних речовин [86]. При відсутності цих даних розрахунки енергії Гіббса для ряду речовин були виконані з використанням значень ентальпії та ентропії утворення.

Термодинамічні дані для реакцій синтезу пероксиду водню наведені в табл. 1.5.

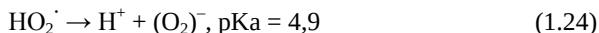
Таблиця 1.5 – Тепловий ефект і вільна енергія Гіббса реакцій утворення пероксиду водню при температурі 298 К

Реакція	ΔH° , кДж/моль	ΔG° , кДж/моль
$\cdot\text{OH} + \text{OH}\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	– 262,4	– 188,8
$\text{HO}_2\cdot + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	– 208,8	– 165,6
$\text{HO}_2\cdot + \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	– 416,3	– 363,3

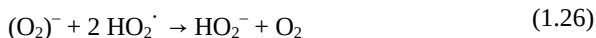
З отриманих даних видно, що реакції, що протікають є екзотермічними з мінімальним виділенням тепла. Негативні значення енергій Гіббса вказують на можливість самовільного утворення пероксиду водню. Разом з тим, згідно [87, 88], основним реагентом, що бере участь у формуванні пероксиду водню, вважається гідродіоксил-радикал. Цей радикал утворює комплекс з водою, що полегшує процес утворення пероксиду водню:



Гідродіоксил-радикал має властивості слабкої кислоти і утворює при дисоціації супероксид іон-радикал:



При підвищенні рН даний іон-радикал вступає в хімічні перетворення з утворенням в результаті пероксиду водню:



За значеннями константи дисоціації HO_2 розраховано розподілення молекулярних та іонних форм радикалів при різних значеннях рН розчинів (рис. 1.18).

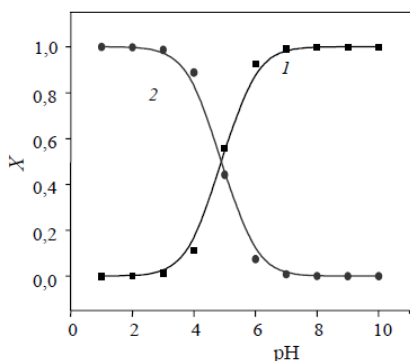


Рисунок 1.18 – Розподіл іонної $\text{O}_2^{\cdot-}$ (1) та молекулярної $\text{HO}_2^{\cdot}$ (2) форм радикалів X при різних значеннях рН розчинів

Як видно з отриманих даних, до $\text{pH} = 4$ превалюючою формою радикалів є HO_2 (не менше 90%) і основний внесок в утворення гідроген пероксиду вносять реакції (1.21)–(1.23). При $\text{pH} > 6$ ситуація істотно змінюється. У цьому випадку переважає іонна форма радикалів $\text{O}_2^{\cdot-}$ і протікають реакції (1.25)–(1.27). У діапазоні рН між 4 і 6 кількості молекулярної та іонної форм радикалів порівнянні і можуть одночасно реалізовуватися обидва механізми формування гідроген пероксиду. На підставі термодинамічних даних, наведених в [89], були розраховані теплові ефекти реакцій утворення поліоксидів водню, а для оцінки ймовірності їх перебігу – вільні енергії Гіббса (табл. 1.6).

Таблиця 1.6 – Тепловий ефект і вільна енергія Гіббса реакцій утворення поліоксидів водню при температурі 298 К

Реакція	ΔH° , кДж/моль	ΔG° , кДж/моль
$2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$	– 4,1	–122,83
$3\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_4\text{H} + 2\text{H}_2\text{O}$	–55,34	–192,74
$4\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_5\text{H} + 3\text{H}_2\text{O}$	–102,8	–258,87
$5\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_6\text{H} + 4\text{H}_2\text{O}$	–156,65	–331,92
$6\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_7\text{H} + 5\text{H}_2\text{O}$	–196,75	–390,16
$7\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_8\text{H} + 6\text{H}_2\text{O}$	–248,8	–460,88
$8\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_9\text{H} + 7\text{H}_2\text{O}$	–295,34	–526,09
$9\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_{10}\text{H} + 8\text{H}_2\text{O}$	–347,51	–596,93

Отримані дані свідчать, що процес утворення поліоксидів водню протікає з виділенням тепла, кількість якого збільшується зі зростанням числа атомів кисню в молекулі. Так як у всіх випадках отримано негативну зміну вільної енергії Гіббса, то це вказує на протікання процесів полімеризації пероксиду водню у водних розчинах з утворенням поліоксидів водню різного складу. Слід зазначити, що збільшення кількості атомів кисню в молекулі полімеру, очевидно, призводить до великих кінетичних ускладнень в процесі полімеризації, пов'язаних зі зростанням стеричних форм і ентропійної складової. Для оцінки достовірності результатів, отриманих термодинамічним методом, проведені експериментальні дослідження, результати яких представлені в роботі [90].

Розглянемо додаткові фактори, що впливають на характер плазмового розряду з електролітним катодом при фіксованому тиску. Падіння напруги на розряді складається з падіння напруги у водному катоді і в газовому проміжку. Розглянемо розряди при сталому режимі обробки. У розглянутому діапазоні струму 50–200 мА, напруга монотонно зростаюча. При цьому характеристики при обробці розбавлених водних розчинів і дистильованої води мало відрізняються між собою. Однак при зміні сили струму змінюється характер нагріву металевго анода (рис. 1.19). Встановлено, що динаміка зміни виду розряду і характерні зміни на аноді, пов'язані з нагріванням в результаті горіння розряду. Зміна сили струму плавно проводили в процесі обробки розчинів при безперервній зйомці.



Рисунок 1.19 – Динаміка зміни розряду при зміні сили струму від 50 до 200 мА і назад, з кроком 25мА (рідина – розчин CuSO_4 (0,25 г/л) в дистильованій воді)

Наведено кадри, що відзначають зміни сили струму з кроком 25 мА. У результаті теплообміну між розрядним простором і охолоджуваними стінками реактора відбувається швидке охолодження металевго електрода при зменшенні сили струму до 75–50 мА. При встановленому режимі обробки (режимі, коли отримано достатню кількість заряджених часток для підтримки нормального розряду (рис. 1.20)), спостерігається зміна геометрії катодної плями пов'язаної з перенесенням заряджених часток бульбашками водню, мікроспалахів під поверхнею і на поверхні рідини. Характер подібних змін зображено на рис.1.21.

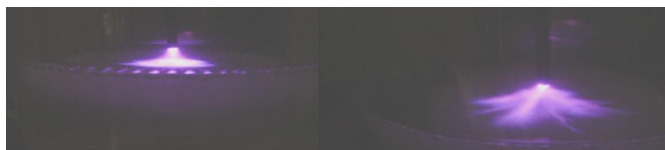


Рисунок 1.20 – Розряд при сталому режимі. Вид під кутом 10° до поверхні рідини. Вид під кутом 45° до поверхні рідини



Рисунок 1.21 – Динаміка переносу заряджених бульбашок водню від металевго катода до металевго анода.
Обробка розчину CuSO_4 (0,25 г/л) в дистильованій воді.
Швидкість зйомки 20 кадрів в секунду

При переході до обробки розчинів при силі струму $I > 125 \text{ мА}$ відзначена поява мікророзрядів в газових бульбашках, що піднімаються з металевого катода, заглибленого в рідину. На рис. 1.20, 1.21 показано динаміку переносу заряджених бульбашок до поверхні рідини, їх прохід через поверхню розділу фаз рідина-газ і перехід в газову фазу. Стрілками відзначено поведінку обра-ної для спостереження бульбашки. Спостережувані явища, пов'язані з пере-несенням заряджених частинок бульбашками газу, мікроспалахів під поверх-нею і на поверхні рідини можуть бути додатковими факторами, які слід вра-ховувати при складанні математичних моделей, що описують процес плазмо-хімічної обробки розбавлених водних розчинів.

У роботах [91–94] проведено зіставлення періодів «пробою» за відсут-ності бульбашок і в їх присутності і зроблено висновок про те, що бульбашки зменшують час «пробою», тобто сприяють запалюванню розряду. Виконаний аналіз в роботі [91] експериментальних даних і моделей іонізаційних проце-сів в бульбашці, дозволяє зробити висновок про те, «пробій» катодних буль-башок відбувався за «лавінним» механізмом. Відповідно до даних, отрима-ним в роботі [95] залежність швидкості спливання газових бульбашок від щільності струму лінійна і описується рівнянням:

$$W = -18.4 \cdot 10^{-4} + 1.28 \cdot 10^{-5} \cdot I \quad (1.28)$$

де W – швидкість спливання бульбашки, м/с;

I – катодна щільність струму, А/дм².

Швидкість спливання газової бульбашки прямопропорційна катодній щільності струму. У роботі [95] визначено мінімальну щільність струму ($i = 141 \text{ А/дм}^2$), при якій може сформуватися газова бульбашка певного роз-міру для якого сила виштовхування буде дорівнювати силі прилипання, що дасть йому можливість відірватися від катодної поверхні. Також зазначено, що кількість газових бульбашок обернено пропорційно щільності струму, а швидкість їх спливання прямопропорційна навантаження струму, що зада-ється. Як видно з рис. 1.22, в процесі обробки розчину на металевому катоді в результаті розкладу води утворюється газ (водень). В умовах зниженого тис-ку, сили струму порядку 130 мА і напруги порядку 500 В відбувається насту-пне:

1. Бульбашки утворюються на катоді.
2. Момент початку зростання випадковий.
3. При відриві від поверхні електрода на початковій стадії, бульбашки подовжуються уздовж поля, зменшуючись в поперечному напрямку. Причому набуває характерну витягнуту форму.

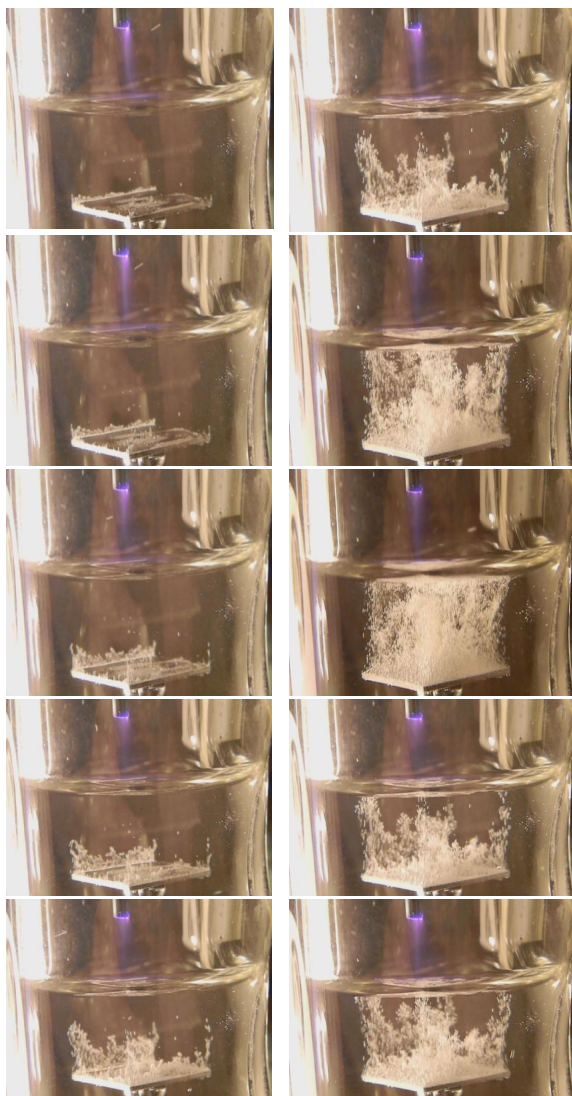


Рисунок 1.22 – Процес утворення газових бульбашок
на катоді під час дії КНП

Стиснення бульбашки означає, що бульбашка поводить як діелектрик, поле всередині нього не спотворено, або слабо спотворене. Швидкість спливання бульбашки певна по знімках становить (подолання 3 см за 1/5 с дає 15 см/с або 0,15 м/с). Якщо виходить з виду деформації, то витягнута форма катодних бульбашок вказує на отримання імпульсу всієї верхівкою бульбашки. Це може статися в результаті набуття заряду поверхнею і дії кулонівської сили на заряд. У свою чергу, поверхневий заряд може з'явитися в результаті об'ємного розряду [91]. Надалі можливе виникнення нестійкості зарядженого шару [92], яка призводить до зміни профілю границі. Напруженість поля в більш опуклих точках посилюється, що сприяє ще більшому їх витягуванню. Оцінки напруженості, необхідної для руху локальних заряджених областей, з міркувань [93]:

$$\epsilon_0 \epsilon E^2 \sim \rho W^2 \quad (1.29)$$

де ρ – щільність рідини, г/см³,

W – швидкість спливання бульбашки, м/с.

Беручи до уваги, що під час плазмохімічної обробки вода піддається впливу ультрафіолетового випромінювання, електролізу, гідравлічному удару, та імпульсному розряду розглянуто вплив КНП на зміну складу води та її органолептичні властивості.

З метою проведення експериментальних досліджень застосовано реактори дискретного типу з молібденового скла різних конструкцій. Для охолодження останнього передбачено зворотній холодильник. Електрод із нержавіючої сталі розміщений в донній частині реактора нерухомо (катод). Інший рухомий електрод з тугоплавкого матеріалу – вольфраму встановлений над поверхнею рідини, яка заливається в реактор, на відстані $(7-15) \cdot 10^{-3}$ м. Відкачування газової фази здійснюють через патрубок, розташований на кришці реактора. Така конструкція установки для плазмохімічного оброблення води дозволяє досягти високої ефективності процесу.

Дослідженнями якості води за показниками вмісту солей (табл.1.7) встановлено, що після обробки в дослідній воді в порівнянні з контрольною, відмічається деяке зниження загального їх вмісту внаслідок зменшення концентрації бікарбонатів а також зниження концентрації солей кальцію та магнію. Як свідчать дані, наведені в табл. 1.7, обробка води КНП призводить до зниження концентрації азотовмісних сполук [96]. Окиснюваність по перманганату, що характеризує вміст легкоокисних сполук, після впливу КНП збільшується, що, вірогідно, пов'язано з процесами окиснення органічних сполук та переходом їх в легкоокисні форми. Аналіз отриманих даних свідчить, що плазмова обробка води знижує вміст карбонатів.

Таблиця 1.7 – Порівняльна характеристика магістральної води після обробки КНП з нормативними даними

Назва показника	Результат вимірювання	Норматив за НД для води		
		питної	підземної	поверхневої
Кольоровість, градус	6,4–6,6	≤20/35	≤20	≤20
Каламутність, мг/дм ³	1,85–1,9	≤1,0/3,5	≤2,6	≤20
Бікарбонати (HCO ₃ ⁻), мг/дм ³	99,6–110,9	не визначено	не нормовано	не нормовано
Сухий залишок (розчинені речовини), мг/дм ³	240,0–269,0	≤1000/1500	≤1000	≤1000
Жорсткість, мг-екв/дм ³	2,93–3,18	≤7,0/10,0	≤7,0	≤7,0
Кальцій (Ca ²⁺), мг/дм ³	47,85–49,20	не визначено	не нормовано	не нормовано
Магній (Mg ²⁺), мг/дм ³	6,01–6,1	не визначено	не нормовано	не нормовано
Натрій (Na ⁺), калій (K ⁺), мг/дм ³	12,2	не визначено	не нормовано [	200,0
Залізо (Fe ²⁺ , Fe ³⁺), мг/дм ³	0,14	≤0,2/1,0	≤1,0	≤0,33
Марганець (Mn ²⁺), мг/дм ³	0,06–0,08	≤0,05/0,5	≤0,1	≤0,13
Хлориди (Cl ⁻), мг/дм ³	30,5–31,9	≤250/350	≤350	≤350
Сульфати (SO ₄ ²⁻), мг/дм ³	27,0–29,7	≤250/500	≤500	≤00
Нітрати (NO ₃ ⁻), мг/дм ³	1,68	≤50,0	≤45	≤45
Фосфати (ортофосфати, фосфор фосфати (PO ₄ ³⁻), мг/дм ³	–	≤3,5	≤3,5	≤3,5
Нітриди (NO ₂ ⁻), мг/дм ³	0	≤0,5/3,3	≤3,3	≤3,3
Амоній (азот, амонійний, аміак), мг/дм ³	0	≤0,5/2,6	≤2,0	≤2,0
Мідь (Cu ²⁺), мг/дм ³	0,10–0,17	≤1,0	≤1,03	≤0,3
Свинець (Pb ²⁺), мг/дм ³	0	≤0,010	≤0,03	≤0,03
Цинк (Zn ²⁺), мг/дм ³	0,020–0,021	≤1,0	≤1,03	≤1,03

Плазмохімічно оброблена хімічно чиста вода здатна зберігати свої властивості впродовж тривалого часу. Її тестування показало, що зміна концентрації пероксидних сполук не перевищувало 12 % від їх початкової концентрації після 90 діб з моменту її обробки. Така активована вода зберігає свої властивості після кипіння в порівнянні з синтетично виготовленим розчином пероксиду водню. Плазмохімічна обробка питної води на відміну від дистильованої втрачає свої властивості повністю впродовж 7 діб.

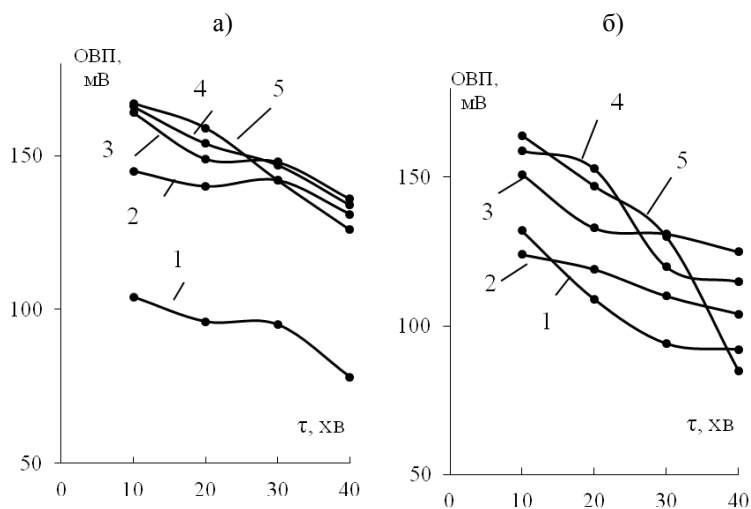
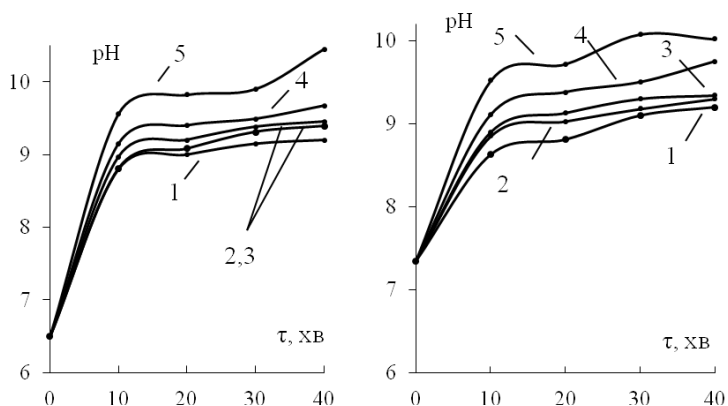
До особливостей води, обробленої під дією плазми, відноситься поява в ній стійкого пероксиду водню та надперекисних сполук [97–99].

Пероксид водню проявляє себе залежно від кислотності середовища як окисник, так відновник. Відновні властивості визначаються гідратованим електроном та пероксидом водню в лужних розчинах та атомом водню у кислому середовищі.

Під дією контактної нерівноважної плазми магістральна питна вода набуває ряду властивостей. Відтак, у ній в процесі її обробки впродовж $6 \cdot 10^3$ – $1,8 \cdot 10^4$ сек водневий показник (рН) підвищується до екстремальних значень 10,5–11,0 і при подальшому збільшенні тривалості обробки поступово знижується, наближаючись до значень 2,8–3,0. При цьому має місце накопичення в її складі пероксиду водню в кількості від 100 до 700 мг/л. Окрім H_2O_2 в плазмохімічно обробленій воді містяться сполуки з підвищеними окисними властивостями, частина з яких містить кисень в активній формі. Після оброблення води плазмою змінюється її густина і динамічна в'язкість. Це пов'язано зі структуруванням води через зміни складу середовища. Домішки, що містяться у воді і здатні утворювати тверді нерозчинні сполуки, випадають в осад, що викликає деяке зниження в'язкості середовища, однак потім в'язкість збільшується за рахунок утворення пероксиду водню та надперекисних сполук. Електропровідність, яка пов'язана з кількістю заряджених часток у рідині, для активованої магістральної води збільшується.

Проведено додаткові дослідження впливу добавок гідрокарбонату натрію на рН та окисно-відновного потенціалу (ОВП) водного середовища, обробленого КНП (рис. 1.23) [100]. Експериментально встановлено, що плазмова обробка водних розчинів, що містять добавки NaHCO_3 в межах концентрацій від 0,012 до 0,12 моль/л призводить до зміни рН від 10,0 до 10,5. Аналогічна картина спостерігається для експериментально визначених значень ОВП. Як показали дослідження, в результаті тривалої обробки вихідного водного розчину КНП показник ОВП знижується. Такі значення рН та ОВП водного розчину, очевидно, зумовлені хімічною взаємодією пероксиду водню з гідрокарбонатом натрію, штучно привнесеного у вихідний розчин.

Досліджено вплив домішок природного походження у вихідній воді на зміну водневого показника середовища в результаті дії КНП [81]. З цією метою магістральну питну воду розбавляли дистильованою водою за схемою: вода питна - заміщений водний розчин - вода дистильована, що дозволило методом виключення встановити вплив найбільш значущих компонентів питної води трьох аніонів (гідрокарбонат HCO_3^- , хлорид Cl^- і сульфат SO_4^{2-}) і чотирьох катіонів (кальцій Ca^{2+} , магній Mg^{2+} , натрій Na^+ і калій K^+) і, тим самим, визначити квазінейтральність стану обробленої суміші, що відповідає стандартним значенням для питної води (табл. 1.8).



а) б)

в) г)

Рисунок 1.23 – Зміна водневого показника водного розчину та окисно-відновного потенціалу залежно від часу обробки і концентрації гідрокарбонату натрію (C_{NaHCO_3}), (моль/л): 1 – 0,012; 2 – 0,015; 3 – 0,024; 4 – 0,04; 5 – 0,12; а, в – дистильована вода; б, г – магістральна вода

Таблиця 1.8 – Характеристика складу магістральної води при різних кратності розбавлення N і часу обробки $\tau = 10$ хв. (N–ступінь розбавлення магістральної води дистильованою)

Назва показника	Результат вимірювання	Ступінь розбавлення, N				
		0,2	0,4	0,6	0,8	1
Водневий показник, од. рН	7,96	10,20	10,05	9,64	9,22	3,04
Гідрокарбонати (HCO_3^-), мг/дм ³	110,98	88,78	66,58	43,39	22,19	1,10
Кальцій (Ca^{2+}), мг/дм ³	49,20	39,36	29,52	19,68	9,84	0,49
Магній (Mg^{2+}), мг/дм ³	6,01	4,808	3,60	2,40	1,20	0,06
Магній (Mg^{2+}), мг/дм ³	6,01	4,808	3,60	2,40	1,20	0,06
Натрій, калій (Na^+ і K^+), мг/дм ³	12,20	9,76	7,32	4,88	2,44	0,12
Хлориди (Cl^-), мг/дм ³	33,50	26,80	20,10	13,40	6,70	0,33
Сульфати (SO_4^{2-}), мг/дм ³	29,70	23,76	17,82	11,88	5,94	0,29

Крім того, представляють інтерес дані накопичення перекисних і надперекисних сполук в оброблених розчинах. Встановлено, що в процесі обробки дистильованої води (N=1) величина водневого показника не виходить за межі кислої області (рис. 1.24, крива 6). В результаті обробки водного розчину (N=0,2) протягом 40 хв. має місце проходження екстремуму і наближення рН до умов нейтральності. Встановлено, що при подальшому розведенні водопровідної води (N = 0,2, N = 0,4, N = 0,6) рН водного розчину переходить в кислу область і при відповідних часових характеристиках обробки можливо досягнення умов квазінейтральності (N=1, $\tau=25$ хв; N=0,6, $\tau = 15$ хв; N=0,4, $\tau=35$ хв). Для обробленого водного розчину (n=0,2) протягом 40 хв. має місце проходження екстремуму і наближення рН до умов нейтральності (рис. 1.24, крива 2). Для перших двох варіантів (крива 1, 2) наявність в питній воді зазначених компонентів впливає на значення водневого показника водного розчину в процесі його обробки, який не виходить за межі лужної області.

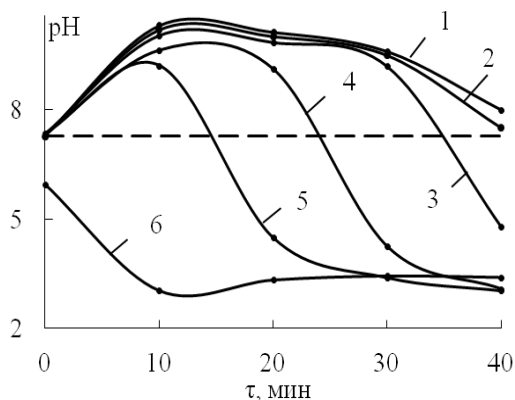


Рисунок 1.24 – Зміна водневого показника водного розчину в залежності від часу обробки розчину КНП при різних ступенях розбавлення магістральної води дистильованою (N): 1 – 0; 2 – 0,2; 3 – 0,4; 4 – 0,6; 5 – 0,8; 6 – 1

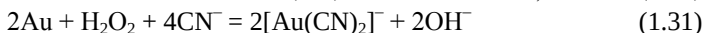
Окрім зміни хімічного складу води визначено, що параметри води (кластерна структура) при різних фізичних видах впливу на неї змінюються. Дослідженню кластерної структури води присвячено багато робіт [75, 48].

Додатковим підтвердженням, щодо структурних змін плазмохімічно обробленої води є зміни її поверхневого натягу. Відтак, в результаті обробки води КНП впродовж 5–30 хв. її поверхневий натяг знижується до 0,065–0,050 та 0,068–0,057 Дж/м² для магістральної та дистильованої води, відповідно [102]. Отримані значення на 5,22–22,22% менші за відповідний показник води до плазмової обробки, що вказує про набуття останньою поверхневоактивних властивостей, причиною чого, може бути зміна структури води в бік зменшення розміру її структурних складових (кластерів). Проте, як одна з версій, це обумовлено підвищеною концентрацією на поверхні розділу фаз електрично заряджених іонів, які знижують поверхневий натяг води, підданий дії чинників при плазмовій обробці [103, 104].

Сучасний стан золотовидобувної промисловості характеризується зниженням якості сировини та залученням до експлуатації «упорних» руд та концентратів, перероблення яких із застосуванням традиційної технології вилучення золота ціануванням не забезпечує достатньо високих показників вилучення дорогоцінних металів і супроводжується підвищеними витратами реагентів та електроенергії на окремі технологічні операції.

Зазначена категорія золотомісної природної мінеральної сировини присутня і в Україні. Вітчизняні і закордонні фахівці проводять широкий комплекс досліджень з розроблення та впровадження у промисловість методів інтенсифікації ціанідного вилюговування дорогоцінних металів з «упорної» сировини, механізм дії яких прямо або побічно сприяє повнішому розкриттю цінного компонента, що підлягає вилученню.

На думку багатьох спеціалістів галузі доцільнішим є оброблення води, водних розчинів реагентів вилуговування та/або безпосередньо пульпи «упорної» сировини фізико-хімічними методами (ультразвук, електроліз, омагнічування, озонування тощо.). Метою такого впливу є утворення широкої номенклатури окисних сполук у реакційному середовищі та їх подальше використання замість кисню повітря, який зазвичай використовують в традиційній технології ціанідного вилуговування (1.30–1.31), оскільки хімізм процесу розчинення золота достатньо повно описується двома реакціями, що протікають послідовно [105, 102]:



Це дозволяє стверджувати, що оброблення води різними фізико-хімічними методами є перспективним способом інтенсифікації ціанідного одержання золотомісних розчинів з мінеральної сировини. Однак, використання води, підданої дії відомих фізико-хімічних чинників, наприклад: електролізу, ультрафіолетовому опроміненню, електричним розрядам, не отримало широкого розповсюдження з багатьох причин, у тому числі через відсутність серійного обладнання і удосконалених технологічних регламентів.

Властивості, набуті водою під час плазмохімічної обробки, підштовхнули дослідників використати такий інноваційний метод обробки води в процесах ціанідного вилучення золота і срібла з промислових відходів і рудних концентратів.

Авторами [106] вперше запропоновано та обґрунтовано можливість використання плазмохімічно оброблених розчинів вилуговування в процесах ціанідного вилучення золота і срібла з промислових відходів і рудних концентратів. Проте слід зауважити, що основна частина проведених досліджень і визначені закономірності присвячена вилученню золота та срібла з металевої основи твердих відходів кінофотоматеріалів активованими ціанистими розчинами. Що ж стосується мінеральної сировини, на прикладі рудних концентратів Сауляцького родовища (Україна) і Карамкенського ПМК (Росія) встановлена ефективність використання ціанідних розчинів, на основі плазмохімічно обробленої води для інтенсифікації процесу розчинення в 3,9–16,7 рази при зниженні кількості реагентів на 20–30% в порівнянні із вилуговуванням за традиційною технологією в присутності кисню повітря. Визначені умови, що забезпечують ефективне вилучення золота і срібла з рудних концентратів плазмохімічно активованими ціанідними розчинами.

Поза увагою дослідників залишилися термодинамічний аналіз і кінетичні параметри розчинення дорогоцінних металів ціанідними розчинами, виготовленими на основі води, обробленої контактною нерівноважною низькотемпературною плазмою (на прикладі модельних зразків металів і природної «упорної» мінеральної сировини), визначення впливу основних технологічних параметрів на процес ціанідного одержання золотовмісних розчинів з мінеральної сировини з використанням плазмохімічно обробленої води, питання підготовки упорної мінеральної сировини до вилуговування та знешкодження відходів.

РОЗДІЛ 2. ТЕРМОДИНАМІКА І КІНЕТИКА ВИЛУГОВУВАННЯ ДОРОГОЦІННИХ МЕТАЛІВ З УПОРНОЇ МІНЕРАЛЬНОЇ СИРОВИНИ РОЗЧИНАМИ НА ОСНОВІ ПЛАЗМОХІМІЧНО ОБРОБЛЕНОЇ ВОДИ

2.1 Фізико-хімічні основи розчинення дорогоцінних металів ціанідними розчинами на основі плазмохімічно обробленої води

2.1.1 Термодинамічний аналіз хімічних перетворень при розчиненні золота в ціанідних розчинах, виготовлених на основі плазмохімічно обробленої води

Як відомо, при викугуванні дорогоцінні метали окислюють до $\text{Me} (+1)$ та переводять в розчин у вигляді комплексних аніонів $[\text{Me}(\text{CN})_2]^-$. Якщо термодинамічні розрахунки та кінетичні закономірності даного процесу за використання в якості окиснювача кисню повітря досліджені багатьма вітчизняними і закордонними фахівцями, то встановлення відповідних фізико-хімічних характеристик при застосуванні з цією метою компонентів води, підданих дії контактної нерівноважної низькотемпературної плазми, потребувало окремих досліджень.

Відповідно до сучасних уявлень, найбільш повно модель ціанідного викугування дорогоцінних металів відображає процес їх розчинення в присутності комплексоутворювача та окиснювача з протіканням редокс-процесів. Причиною, що визначає необхідність одночасного протікання окисного процесу в одній системі і відновного в іншій, є неможливість накопичення в розчині вільних (сольватованих) електронів [107]. 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.

Параметром, що характеризує окисну здатність системи, яка складається з окиснювача і сполученого з ним відновника при будь-яких їх концентраціях у розчині, є окисний (або окисно-відновний) потенціал, який з'являється на електроді з інертного металу, наприклад платині або золоті, зануреного в розчин. Окисний потенціал ϕ розчину з активністю окиснювача a_{Ox} і відновника a_{Red} визначається рівнянням Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}, \quad (2.1)$$

де n – число електронів в рівнянні напівреакції;

φ^0 – стандартний окислювальний потенціал системи, В;

a_{Ox} – активність окисника, моль·л⁻¹;

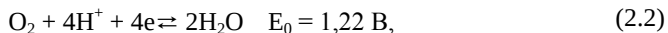
a_{Red} – активність окисника, моль·л⁻¹;

F – число Фарадея, А·с·моль·екв⁻¹.

З іншого боку, в залежності від водневого показника (рН) середовища учасники окисно-відновних взаємодій можуть піддаватися процесам гідролізу або протолізу, в результаті чого окисно-відновний потенціал відповідного іона може змінюватися в широких межах. У такому випадку активності іонів водню або гідроксил іонів входять під знак логарифма в рівнянні (2.1) і можна отримати одночасно залежність величини кислотно-основних взаємодій і електрохімічного потенціалу системи від величини водневого показника (рН). Графічне представлення цих даних зручне за допомогою діаграм Пурбе і широко використовується для аналізу рівноваги окислювально-відновних взаємодій [108].

Таким чином, вихідними даними для побудови діаграм Пурбе є значення величин стандартних окисно-відновних потенціалів і констант стійкості відповідних сполук. У подальших розрахунках були використані дані, представлені в роботі [109].

Як було показано в дослідженнях [110, 111], у відсутності насичення розчинів киснем повітря, основним окиснювачем при вилугуванні золота ціанідними розчинами, виготовленими на основі плазмохімічно обробленої води, є пероксид водню. Його утворення відбувається в результаті впливу на розчини нерівноважної низькотемпературної плазми внаслідок окиснення під дією електричного розряду молекул води. При будові діаграм Пурбе для досліджуваної системи в якості вихідних речовин слід розглядати сполуки золота в різних ступенях окиснення і гідроген пероксид. 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 означатиме виділення кисню (процес окислення води), а нижня форма відповідатиме виділенню газоподібного водню (відновлення води), які протікають за наступними рівняннями реакцій:



Вирішив рівняння (2.1) для реакцій (2.2–2.3) отримаємо залежність ОВП від рН середовища:

$$E = 1,22 - 0,059 \text{ рН}, \quad (2.4)$$

$$E = -0,059 \text{ рН}. \quad (2.5)$$

Розрахунок залежності ОВП від рН середовища для пероксида водню ускладнюється його переходом в аніонну форму, що протікає через процес депротонізації по наступному рівнянню:



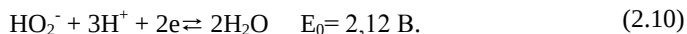
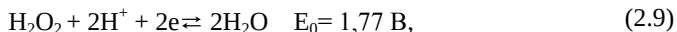
Виразимо константу дисоціації цього рівняння:

$$k_a = \frac{[\text{HO}_2^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{O}_2]} = 2,4 \cdot 10^{-12} \quad (2.7)$$

Логарифмуючи цей вираз, отримаємо перше рівняння для побудови діаграми Пурбе пероксида водню:

$$\log \frac{[\text{HO}_2^-]}{[\text{H}_2\text{O}_2]} = -11,63 + \text{рН} \quad (2.8)$$

Таким чином, в точці із значенням $\text{рН} = 11,63$ мольне співвідношення між аніонною і не диссоційованою формою пероксида водню становитиме 1:1. До цієї точки, формою H_2O_2 , що визначає потенціал буде не диссоційована форма пероксида водню $[\text{H}_2\text{O}_2]$, а після визначати окисно-відновний потенціал буде відповідна аніонна форма $[\text{HO}_2^-]$. Як відомо електрохімічне відновлення пероксида водню протікає відповідно до реакцій [111]:



Визначено значення величини окисно-відновного потенціалу в залежності від рН середовища для реакцій (2.9–2.10), використовуючи рівняння (2.1) для активності відповідних іонів рівній 10^{-2} моль/л, що дорівнює середній активності пероксида водню, що утворюється в процесі дії на воду нерівноважної низькотемпературної плазми [112]:

$$E = 1,78 - 0,059 \text{ pH} + 0,030 \log [\text{H}_2\text{O}_2], \quad (2.11)$$

$$E = 2,12 - 0,089 \text{ pH} + 0,030 \log [\text{HO}_2^-]. \quad (2.12)$$

Аналогічним чином розраховували діаграми Пурбе для золота у водних розчинах. Отримані діаграми Пурбе представлені на рис. 2.1 а,б.

На діаграмі Пурбе для золота відсутня нижча ступінь окиснення (+1) оскільки величина стандартного потенціалу пари Au/Au^+ згідно довідковим даним становить 1,68 В, що вище значення стандартного потенціалу пари Au/Au^{3+} . Отже, процес окиснення металевого золота в розчинах за відсутності комплексоутворювача буде протікати до більш термодинамічно стійкого ступеня окиснення (+3). Разом з тим, як буде показано нижче, при наявності в розчині іонів комплексоутворювача, здатного зв'язувати катіон золота з нижчим ступенем окиснення (+1), більш ймовірним напрямком процесу окиснення стає фіксація нижчого ступеня окислення, зважаючи на значне зменшення величини стандартної вільної енергії Гіббса такого процесу.

Застосувавши до окисно-відновної реакції поняття максимальної роботи ізобарно-ізотермічного процесу, можна розрахувати зміну енергії Гіббса в цьому процесі:

$$-\Delta G = nF (\varphi_1 - \varphi_2) \quad (2.13)$$

де n – число електронів в рівнянні напівреакції;

F – число Фарадея;

φ_1, φ_2 – окисний потенціал речовин, що беруть участь у реакції окиснення-відновлення, В.

У відповідності до рівняння (2.13) енергія Гіббса окисно-відновної реакції визначається різницею окиснювальних потенціалів речовин, що беруть участь у реакції окиснення-відновлення. Використовуючи рівняння (2.13), а також величини електрохімічних потенціалів для кожного значення рН, розрахованого по діаграмах Пурбе, представляється можливим оцінити спрямованість процесів, що протікають при окисненні металевого золота пероксидом водню, синтезованого в результаті обробки води КНП, в залежності від рН середовища.

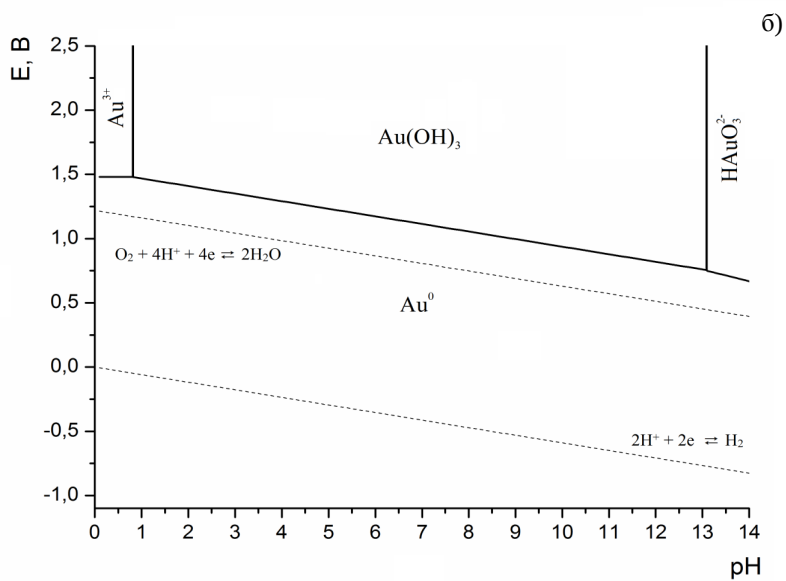
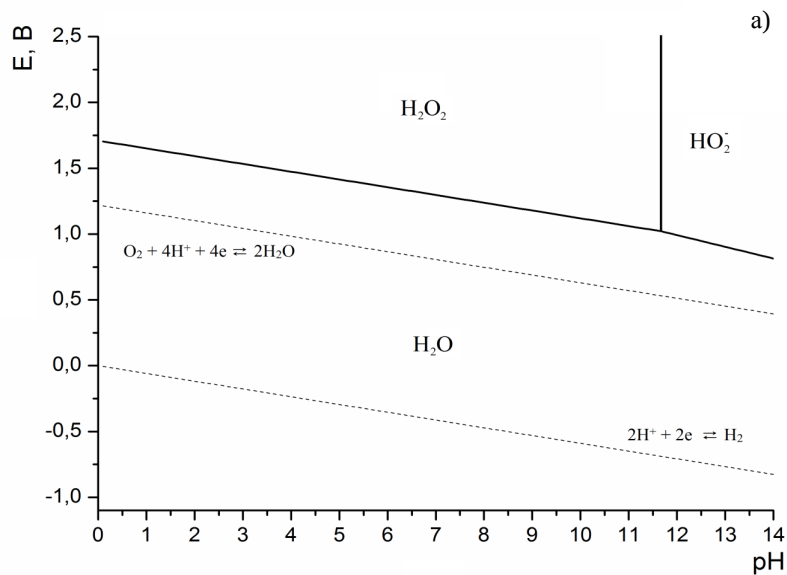


Рисунок 2.1 – Діаграми Пурбе пероксида водню (а) і золота (б)
при температурі $25^\circ C$, $P_{O_2} = 1 \text{ атм.}$, $[H_2O_2]$,
 $[HO_2^-] = 10^{-2} \text{ моль/л}$, $[Au]^+ = 1 \text{ моль/л}$

Результати розрахунків величини вільної енергії Гіббса процесу окиснення металевого золота гідроген пероксидом, плазмохімічно обробленої води представлені на рис. 2.2. На діаграмі представлено чотири ділянки зміни енергії Гіббса (1–4), реакцій окиснення золота пероксидом водню за участю домінуючих форм окиснювача і відновника в широкому інтервалі рН розчинів. Процеси окиснення-відновлення, домінуючі форми, а також інтервал їх існування представлено в табл. 2.1.

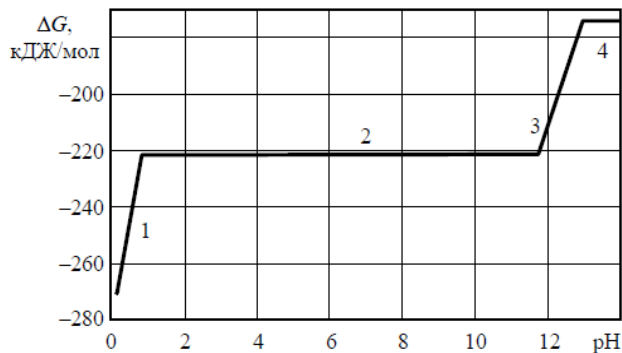


Рисунок 2.2 – Зміна стандартної вільної енергії Гіббса в реакції окиснення металевого золота пероксидом водню залежно від рН розчину при температурі 25°C, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-2}$ моль/л, $[\text{Au}]^+ = 1$ моль/л. (1–4 ділянки зміни енергії Гіббса)

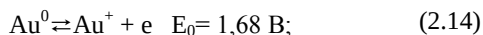
Основним продуктом окиснення золота пероксидом водню, синтезованим при обробці води контактною нерівноважною низькотемпературною плазмою в широкому інтервалі рН за відсутності комплексоутворювача є нерозчинний гідроксид $\text{Au}(\text{OH})_3$ ($\text{ДР} = 5,5 \cdot 10^{-46}$) [113]. Утворення такої сполуки на поверхні часток металевого золота призведе до їх пасивації і припинення подальшого процесу окиснення, внаслідок блокування поверхні металу плівкою гідроксиду.

Відомим прийомом запобігання процесів пасивації у різних електрохімічних процесах є використання комплексоутворювачів, які, зв'язуючи іони окисненої форми в міцні розчинні комплексні сполуки, забезпечують можливість окиснення всієї маси металу, що піддається окисненню.

Таблиця 2.1 – Домінуючі форми золота і межі їх існування при окисненні пероксидом водню води, обробленої контактною нерівноважною низькотемпературною плазмою

Ділянка зміни енергії Гіббса	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

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



Вирішив рівняння (2.1) для реакції (2.14) отримаємо:

$$E = 1,68 + 0,059 \log [\text{Au}^+] \quad (2.15)$$

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



Выразимо для рівняння (2.16) константу стійкості:

$$K_{\text{ст}} = \frac{[\text{Au}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Au}^+] \cdot [\text{CN}^-]^2} = 2,5 \cdot 10^{-38}; \quad (2.17)$$

Використовуючи отриманий вираз, рівняння (2.15) може бути записано у вигляді:

$$\begin{aligned}
 E &= 1,68 - 0,059 \log K_y + 0,059 \log \frac{[\text{CN}^-]^2}{[\text{Au}(\text{CN})_2^-]} \\
 &= -0,53 + 0,059 \log \frac{[\text{CN}^-]^2}{[\text{Au}(\text{CN})_2^-]}
 \end{aligned}
 \tag{2.18}$$

Таким чином 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 (2.14), буде відповідати новій реакції, що є алгебраїчною сумою реакцій (2.14) і (2.16):



Проаналізуємо вплив рН розчину на величину ОБП окиснення золота в присутності ціанід-іонів. Синільна кислота є слабкою і в розчинах дисоціює відповідно до рівняння:



Константа дисоціації даного процесу:

$$K_d = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} = 4,93 \cdot 10^{-10} \tag{2.21}$$

Для будь якої слабкої кислоти справедливим буде зниження ступеня дисоціації при зниженні рН її розчину, за рахунок збільшення числа іонів водню. Виразивши величину окисно-відновного потенціалу з рівняння (2.18) та використовуючи рівняння (2.21) отримаємо залежність величини ОБП ціанідних комплексів золота від значення рН розчину у вигляді:

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

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

Сумарне рівняння (2.20) представляє залежність між окисно-відновним потенціалом для рівняння (2.19) і концентрацією всіх компонентів, що впливають на величину рН.

Таким чином, проведені розрахунки дозволяють представити залежність ОВП в системі Au–CN–H₂O₂ у вигляді діаграми Пурбе (рис. 2.3).

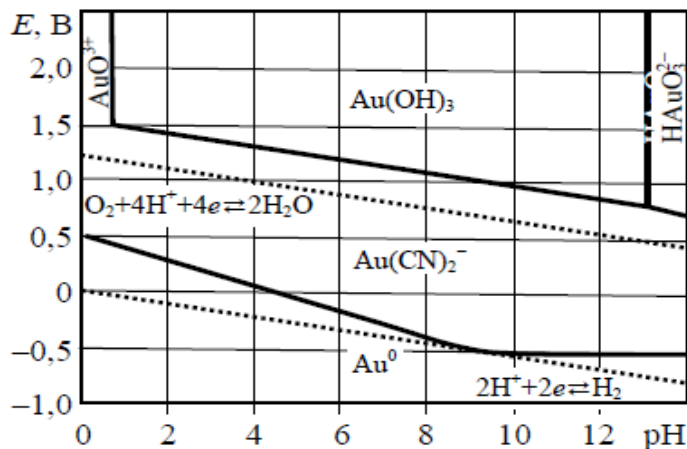


Рисунок 2.3 – Діаграма Пурбе золота при температурі 25 °С, $\text{PO}_2=1$ атм., $[\text{Au}^+]=1$ моль/л; $[\text{CN}^-]=1$ моль/л

Підставивши в рівняння (2.13) отримані значення окисно-відновного потенціалу для реакції окиснення металевого золота пероксидом водню, синтезованим у воді в результаті дії контактної нерівноважної низькотемпературної плазми, в присутності ціан-іонів для кожного значення pH розчину, розрахуємо зміну енергії Гіббса для пари редокс - реакцій (2.9)–(2.10)/(2.19). Результати розрахунків наведені на рис. 2.4.

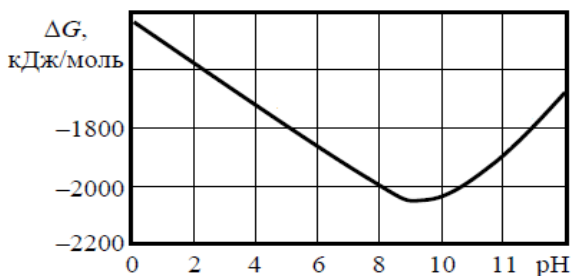


Рисунок 2.4 – Зміна енергії Гіббса в реакції окиснення золота пероксидом водню у присутності ціан-іонів залежно від гідрогенного показника розчину при $[\text{H}_2\text{O}_2]=10^{-2}$ моль/л, $[\text{Au}]^+ = 1$ моль/л; $[\text{CN}^-]=1$ моль/л

Як видно з рис. 2.4, зміна енергії Гіббса для пари редокс-реакцій (2.9) – (2.10)/(2.19) 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 залежність енергії Гіббса, що зменшується, від значення pH середовища, пояснюється збільшенням ступеня дисоціації синильної 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 згідно рівняння (2.21). При подальшому збільшенні значення pH розчину зміна концентрації ціанід-іонів не відбувається. Разом з тим, подальше зростання значення вільної енергії Гіббса і наявність перегину функції при $\text{pH} = 11,63$ пов'язано зі зниженням ОВП гідроген пероксида і переходом до домінуючої аніонної форми у разі збільшенні pH середовища (рис. 2.1 а). Таким чином, розчинення золота ціанідними розчинами, виготовленими з використанням води, яку оброблено КНП, слід проводити при значеннях pH середовища, що не перевищує 11,6.

2.1.2 Кінетичні характеристики розчинення дорогоцінних металів в ціанідних розчинах, виготовлених на основі плазмохімічно обробленої води

Під час досліджень хімічних реакцій недостатньо використовувати лише результати термодинамічного аналізу, оскільки його дані вказують тільки на вірогідність протікання процесу. При ціанідному вилуговуванні взаємодія дорогоцінних металів з розчинами відбувається на межі розподілу фаз тверде тіло – рідина. Тому процес є типово гетерогенним і його швидкість, відповідно до закономірностей, характерних реакціям даного типу, залежить від концентрації реагентів, інтенсивності перемішування, температури, поверхні твердої фази та інших факторів і здебільшого змінюється в ході процесу [114, 115]. До того ж відомо, що саме вилуговування є складним і включає, щонайменше, декілька послідовних стадій, яке містять, окрім власне хімічної реакції також стадії дифузії вихідних реагентів та продуктів реакції. Кожна з цих стадій може складатися з окремих ступенів. Відтак етап транспорту реагентів може вміщувати дифузію через прилеглий до поверхні твердої фази шар розчину і дифузію через шар твердих продуктів реакції або через пористий залишковий прошарок інертного матеріалу. Зазначені стадії характери-

зуються індивідуальною швидкістю, будь-яка з них може виявитися найбільш повільною (лімітуючою) і тим самим визначати загальну швидкість процесу в цілому. З урахуванням вище зазначених причини, дослідження кінетичних закономірностей ціанідного вилугування з встановленням залежності швидкості процесу від впливових технологічних параметрів і лімітуючої стадії є необхідним для визначення основних фізико-хімічних умов вилугування.

Відомо, що дослідження кінетичних закономірностей розчинення дорогоцінних металів передбачає визначення залежності швидкості процесу від основних технологічних параметрів, а саме: концентрації реагентів та впливу зовнішніх факторів (температура, інтенсивність перемішування, тиск, тривалість здійснення процесу тощо.) [116]. При вивченні кінетики розчинення речовин широко розповсюдженими є методи обертового диску та порошків [115]. Враховуючи, що при використанні метода порошків важко врахувати ряд факторів (геометрію зерна, відсутність рівнодоступної поверхні та ін.), то для встановлення кінетичних закономірностей розчинення металевго золота та срібла в ціанідних розчинах, виготовлених на основі плазмохімічно обробленої води, використовували метод обертового диска.

Дослідження проводили на модельних зразках золота та срібла в порівнянні з традиційно вживаним при ціанідному розчиненні окиснювачем – киснем та з додаванням у розчин синтетичного пероксида водню в присутності кисню. Результати наведено на рис. 2.5 а, б.

Як видно з рис. 2.5, використання ціанідних розчинів, виготовлених на основі води, обробленої контактною нерівноважною низькотемпературною плазмою, зумовлює значну інтенсифікацію процесу розчинення дорогоцінних металів порівняно з традиційними умовами розчинення (з використанням кисню) та відомого способу інтенсифікації (додавання пероксиду водню): питома швидкість розчинення золота в 1,75–6,4 і 1,4–1,8 разів вище, ніж при застосуванні кисню та синтетичного H_2O_2 в його присутності, відповідно; для срібла цей показник становить 14,0–17,0 та 1,18–1,98, відповідно. Встановлено, що розчинення золота в розчинах на основі плазмохімічно обробленої води відповідає процесу, що протікає в області перехідної кінетики: при підвищенні частоти обертання диска вище 16,0 рад/с процес переходить у кінетичну область (рис. 2.5 а), де питома швидкість розчинення зменшується, що, вірогідно, пов'язано з пасивацією поверхні металу. Для металевго срібла (рис. 2.5 б) в досліджуваних розчинах у всіх випадках спостерігається прямолінійна залежність швидкості розчинення від числа обертів диска, що свідчить про перебіг реакції в дифузійній області.

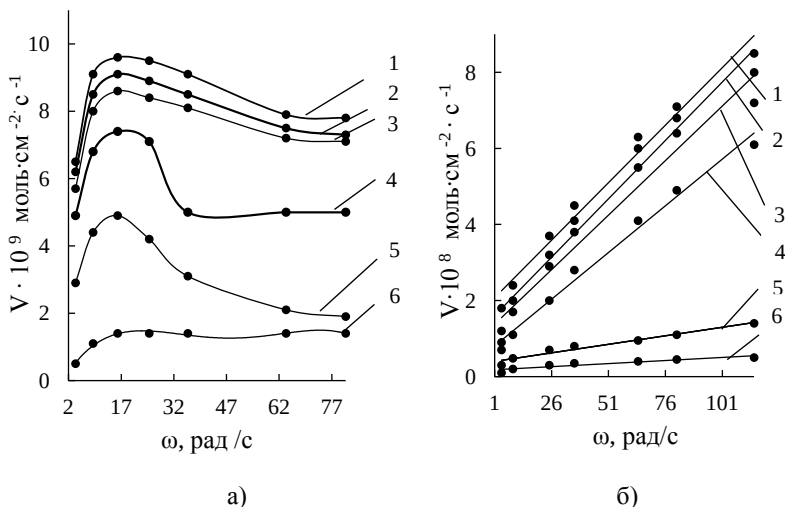


Рисунок 2.5 – Залежність питомої швидкості розчинення металевого золота (а) та срібла (б) від інтенсивності обертання диску при використанні окиснювача: 1, 2, 3 – плазмохімічно обробленої води протягом 30, 20, 10 хв, відповідно; 4 – синтетичного пероксида водню при $\text{PO}_2 = 0,1 \text{ МПа}$; 5, 6 – при $\text{PO}_2 = 0,1$ та $0,021 \text{ МПа}$, відповідно

Досліджено залежності питомої швидкості розчинення дорогоцінних металів від концентрації калію ціаніду проводили в діапазоні концентрацій $(0,14\text{--}2,0) \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ та $(0,14\text{--}4,0) \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$, при концентрації калію гідроксиду $4,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$, швидкості обертання диску 16,0 та 115 рад/с при температурі 298 К для золота та срібла, відповідно. Результати наведено на рис. 2.6.

Дані рис. 2.6 свідчать, що характер кривих для всіх досліджуваних розчинів при одноковій початковій кількості калію ціаніду типовий, але у кількісному виразі суттєво відрізняється у випадку використання розчинів, на основі плазмохімічно обробленої води. У разі здійснення розчинення із залученням води, обробленої КНП швидкість розчинення золота збільшується на 46,8,4–88,4% (1,88–8,6 рази) порівняно з традиційним окисником киснем та на 21,6–28% (1,27–1,39 рази) порівняно з синтетичним перексидом водню в його присутності; для срібла цей показник становить 13,9–31,8 рази та 1,50–1,55, відповідно. Крім того, в розчинах на основі плазмохімічно обробленої води, граничне значення ціаніду калію – збільшено на 58–66%, що пов'язано з присутністю в активованій воді більшої кількості окиснювача.

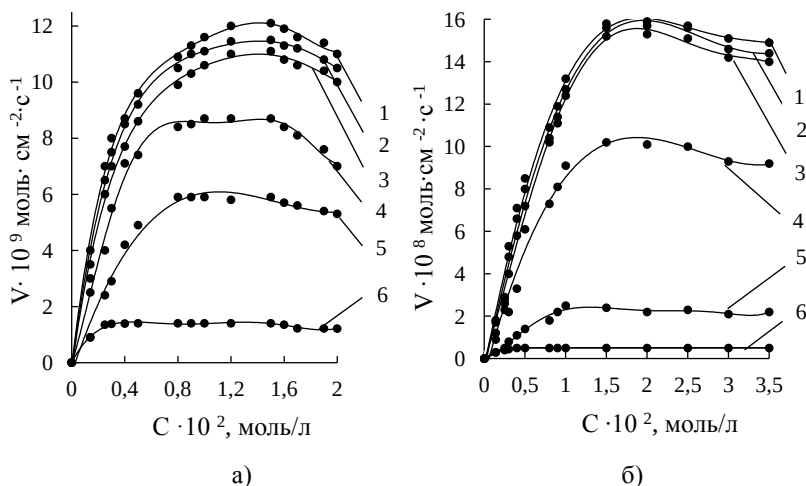


Рисунок 2.6 – Залежність питомої швидкості розчинення металевого золота (а) та срібла (б) від концентрації калію ціаніду при використанні окиснювача: 1, 2, 3 – плазмохімічно обробленої води протягом 30, 20, 10 хв, відповідно; 4 – синтетичного пероксида водню при $PO_2 = 0,1 \text{ МПа}$; 5, 6 – при $PO_2 = 0,1$ та $0,021 \text{ МПа}$, відповідно

Для металевого золота це значення становить $KCN (1,2-1,5) \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$. Для металевого срібла граничними є більші значення концентрацій калію ціаніду $(2,0-2,5) \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$, а пасивація поверхні спостерігається за значень, що перевищують $4,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$.

Відомо [115, 116], що калій ціанід (KCN) при розчиненні у воді піддається гідролізу за реакцією (2.22), що призводить до його істотних втрат. В промисловості для стабілізації ціанідних розчинів в системи вилугування додають гідроксиди лужних металів.



На сьогодні вплив водневого показника (pH) розчину на швидкість розчинення дорогоцінних металів досліджено недостатньо повно і висновки, щодо оптимального значення pH неоднозначні.

У своїх роботах І.М. Плаксін уникав пов'язання інтенсивності ціанідного вилугування золота з величиною pH розчину. Тим самим як би спочатку відкидалася роль іонів водню в цьому процесі. З іншого боку, досить багато приділялося уваги впливу лужності в розчині, яка свя'зувалась з кількіс-

тю введеного вапна (CaO) або ціаніду натрію. Відомо також, що в інтервалі pH = 11–13 швидкість розчинення золота знижується прямопропорційно величині pH, зроблено висновок про негативний вплив збільшення лужності на швидкість розчинення золота.

Однак, більш повне уявлення про механізм ціанідного вилугування золота можливо отримати аналізуючи роль як лужності, так і концентрації іонів водню в розчині. При такому підході враховувати факт участі іонів водню в механізмі ціанідного вилугування. Термодинамічний аналіз реакцій ціанування дозволив представити кілька гіпотез (таблиця 2.2):

– у недиссоційованому вигляді у водному розчині синільна кислота неактивна як у відсутності кисню, так і в його присутності (реакції 1 і 1'), так як величина $\Delta G_{297}^{\circ} \text{ К}$, реакції позитивна і приймає значення, відповідно 520,65 і 402,03 кДж/моль;

– присутність ціанід-іонів у розчині різко знижує величину $\Delta G_{297}^{\circ} \text{ К}$, реакції ціанування золота без участі кисню з 520,65 до 6,07 кДж/моль (реакції 1 і 2), а у разі участі кисню з 402,03 до –151,35 кДж/моль реакція 1' і 2'), причому реакція 2' реалізується відповідно до положень Маклорена, Крісті, Ельснера, Бодлендера, Плаксіна;

– іони водню істотно ініціюють реакцію ціанування золота в розчині: стає можливим вилугування золота у відсутності кисню (реакція 1', $\Delta G_{297}^{\circ} \text{ К, реакц} = -73,75 \text{ кДж/моль}$), а в присутності кисню стає більш імовірним процес ціанування золота з виділенням води, а не іона гідроксиду (реакція 3', $\Delta G_{297}^{\circ} \text{ К, реакц} = -310,99 \text{ кДж/моль}$).

Таблиця 2.2 – Дані $\Delta G_{297}^{\circ} \text{ К, реакц}$ для реакцій ціанування золота в розчині, в тому числі за участю синильної кислоти і іона водню

№п /п	Реакція ціанування золота	$\Delta G_{297}^{\circ} \text{ К, реакц}$
1	$\text{Au} + 2\text{HCN} = \text{H}[\text{Au}(\text{CN})_2] + 0,5\text{H}_2$	520,65
2	$\text{Au} + 2\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} = [\text{Au}(\text{CN})_2]^- + \text{OH}^- + 0,5\text{H}_2$	6,07
3	$\text{Au} + 2\text{CN}^- + 2\text{H}^+ = [\text{Au}(\text{CN})_2]^- + \text{H}_2$	–73,75
1'	$\text{Au} + 2\text{HCN} + 1/4\text{O}_2 = \text{H}[\text{Au}(\text{CN})_2] + 1/2\text{H}_2\text{O}$	402,03
2'	$\text{Au} + 2\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 = [\text{Au}(\text{CN})_2]^- + 2\text{OH}^-$	–151,35
3'	$\text{Au} + 2\text{CN}^- + 2\text{H}^+ + 1/2\text{O}_2 = [\text{Au}(\text{CN})_2]^- + \text{H}_2\text{O}$	–310,99

Отримані авторами дані свідчать про ймовірність ціанування золота без участі кисню у випадку, коли крім ціан-іона в реакцію також вступає іон водню. Роль іона водню при ціануванні золота помітна при pH ≤ 9, коли в результаті гідролізу ціанід в розчині існує переважно у формі синильної кисло-

ти. У разі участі в реакції ціанування золота одночасно ціан-іонів, іонів водню і кисню процес реалізується з максимальною ймовірністю.

Враховуючи вище зазначене доцільно було встановити вплив рН на питому швидкість розчинення дорогоцінних металів в ціанідних розчинах, виготовлених на основі плазмохімічно обробленої води (рис. 2.7).

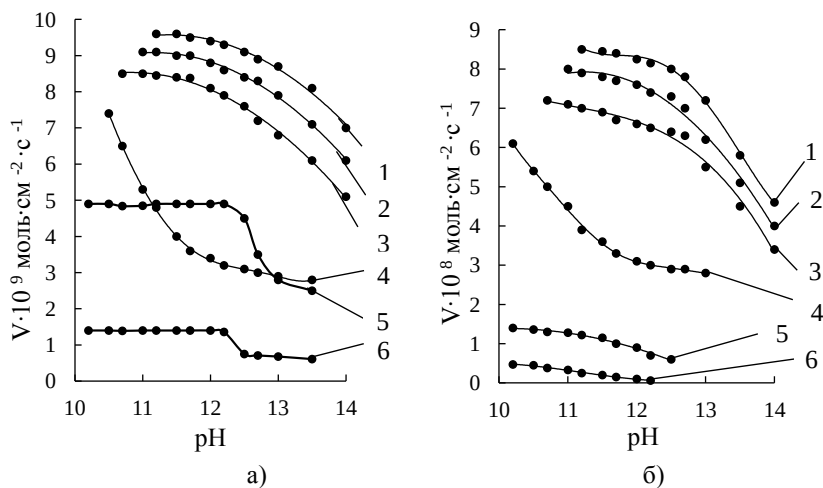


Рисунок 2.7 – Залежність питомої швидкості розчинення металевого золота (а) та срібла (б) від водневого показника розчину при використанні окиснювача: 1, 2, 3 – плазмохімічно обробленої води протягом 30, 20, 10 хв, відповідно; 4 – синтетичного пероксида водню при $PO_2 = 0,1$ МПа; 5, 6 – при $PO_2 = 0,1$ та $0,021$ МПа, відповідно.

Встановлено, що розчини виготовлені на основі плазмохімічно обробленої води є значно чутливими до збільшення лужності середовища порівняно з традиційними умовами вилугування, проте вони набагато більш стійкі на відміну від синтетичного пероксида водню, для якого підвищення лужності вище 10,2 і до 12,0 сприяє різкому зменшенню швидкості розчинення на 50–57%. Для золота і срібла під час розчинення ціанідними розчинами, виготовленими з використанням води, обробленої КНП, в інтервалі рН розчинів $<11,5$, швидкість процесу залишається майже постійною, а збільшення рН до 11,6–12,5 сприяє поступовому зниженню питомої швидкості розчинення лише в середньому на 16–17%. Така закономірність вірогідно обумовлена тим, що пероксид водню, синетзований під дією КНП, є значно більш стійкий до лугу, який, як відомо є каталізатором розкладу пероксидних сполук.

Одним з визначальних факторів, швидкості розчинення дорогоцінних металів в ціанідному середовищі є кількість окиснювача в розчині. Авторами досліджено вплив концентрації штучно введенного H_2O_2 та синтезованого плазмохімічним способом в ціанідних системах на швидкість розчинення цільових продуктів (рис. 2.8).

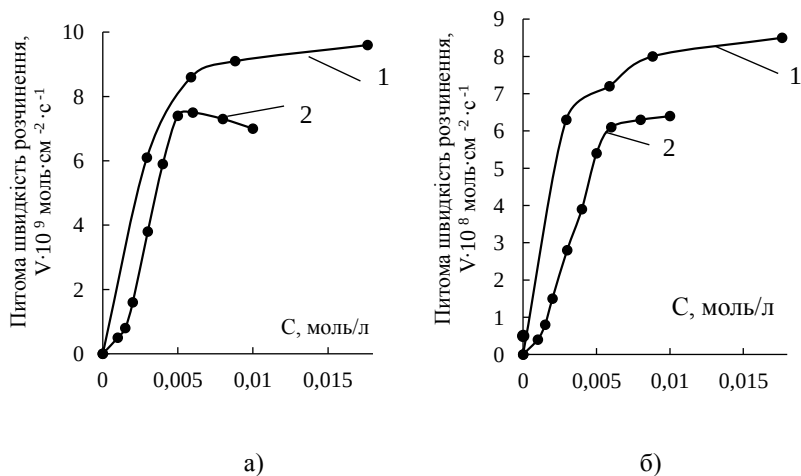


Рисунок 2.8 – Залежність питомої швидкості розчинення металевого золота (а) та срібла (б) від кількості окиснювача: при використанні як окиснювач: 1 – пероксида водню, утвореного під час плазмохімічної обробки впродовж 10–30 хв.; 2 – синтетичного пероксида водню при парціальному тиску кисню $P_{\text{O}_2} = 0,1 \text{ МПа}$.

Отримані залежності демонструють високу ефективність низьких концентрацій пероксидних сполук плазмохімічно обробленої води в порівнянні з аналогічними значеннями кількості штучно введенного гідроген пероксида. Останнє, вірогідно, свідчить про присутність в воді, обробленій КНП, надпероксидних сполук, що підсилюють її окислювальні властивості.

Однією з основних величин, яка характеризує процес розчинення дорогоцінних металів є енергія активації [116, 117]. Для визначення останньої та передекспоненціального множника були проведені дослідження кінетики процесу розчинення дорогоцінних металів в ціанідних розчинах, виготовлених на основі плазмохімічно обробленої води впродовж 10–30 хв., при різних температурах (рис. 2.9) [118, 119].

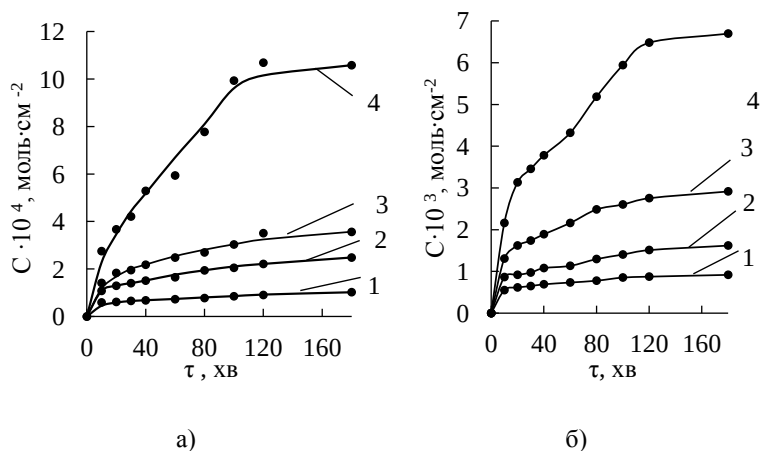


Рисунок 2.9 – Залежність концентрації золота (а) та срібла (б) від тривалості розчинення при використанні ціанідних розчинів, на основі води, обробленої КНП 30 хв., при температурі, °С: 1 – 20; 2 – 35; 3 – 40; 4 – 60.

Для визначення порядку реакції отримані залежності зміни концентрацій дороговісних металів від часу були оброблені за допомогою відомих кінетичних рівнянь в координатах C , $\ln(C)$, $1/C$, $1/C^2 = f(\tau)$, що відповідають нульовому, першому, другому і третьому порядкам реакції. Прямолінійні залежності отримано у координатах $\ln C = f(\tau)$, що свідчать про те, що реакція розчинення золота та срібла ціанідними розчинами, виготовленими на основі плазмохімічно обробленої води, відповідає першому порядку. Одержано лінійні залежності для золота (а) та срібла (б) при розчиненні в ціанідних розчинах, виготовлених на основі води, обробленої під дією КНП впродовж 30 хв. Для залежностей, визначених як $\ln(C) = f(\tau)$, були розраховані константи швидкості реакції розчинення дороговісних металів за різних температур і достовірність апроксимації (R^2), що наведено в табл. 2.3.

На підставі експериментальних даних залежності концентрації золота та срібла в ціанідному розчині на основі плазмохімічно обробленої води при визначеному раніше співвідношенні реагентів від тривалості розчинення в інтервалі температур 293–353 К були розраховані константи швидкості процесу. Їх значення використовували для визначення енергій активації розчинення і передекспоненціальних множників у рівнянні Арреніуса для золота і срібла.

При використанні води, обробленої під дією КНП впродовж 10 – 30 хв.:
 – для металевих золота: $k = 3,87 \cdot 10^5 \exp(-41550/RT)$;
 – для металевих срібла $k = 1,69 \cdot 10^4 \exp(-39888/RT)$.

Таблиця 2.3 – Залежність зміни константи швидкості реакції розчинення металевого золота та срібла від температури

Метал	Тривалість обробки води КНП, хв.	T, К	$K_{\text{лнС, хв}}^{-1}$ (R^2)
Золото	10	293	0,0014 (0,98)
		308	0,0040 (0,95)
		313	0,0055 (0,89)
		333	0,011 (0,86)
	20	293	0,0014 (0,98)
		308	0,0040 (0,95)
		313	0,0055 (0,97)
		333	0,0110 (0,98)
	30	293	0,0015 (0,92)
		308	0,0046 (0,90)
		313	0,057 (0,85)
		333	0,012(0,88)
Срібло	10	293	0,0012 (0,813)
		308	0,0039 (0,826)
		313	0,0050 (0,874)
		333	0,0089 (0,894)
	20	293	0,0011 (0,827)
		308	0,0039 (0,801)
		313	0,0050 (0,894)
		333	0,0092 (0,854)
	30	293	0,0013 (0,87)
		308	0,0040 (0,92)
		313	0,0051(0,90)
		333	0,0095 (0,85)

Отримані значення уявної енергії активації розчинення золота та срібла в ціанідних розчинах, виготовлених з використанням пазмохімічно обробленої води, характерні для хімічних процесів в кінетичній області, що додаково підтверджено результатами вольтамперних досліджень [120].

Представлені вище експериментальні дані по вивченню кінетики ціанування виконані в умовах незрівнянно більш простих, ніж реальних. Зокрема, замість рудного концентрату, що вміщує золото різного ступеня дисперсності і лігатурного складу, в експериментах використовували зразки хімічно

чистого золота та срібла, до то ж правильної форми. Ціанідні розчини, що використовували під час досліджень, були абсолютно чистими, тоді як в реальних умовах ціанування промислові ціанідні розчини, як правило, містять значну кількість домішок, які суттєво впливають на процес. Абсолютно не враховувалась присутність в рудах мінералів, здатних взаємодіяти з ціанідними розчинами, з утворенням при цьому різних побічних сполук та поглинання кисню, розчиненого в пульпі мінералами сульфідів, а також інші чинники, які не залишають сумнівів в тому, що результати кінетичних досліджень при використанні в якості об'єкту металевих дисків характеризують принципові моменти ціанідного процесу з використанням розчинів, виготовлених на основі плазмохімічно обробленої води, проте не в повній мірі відображують особливості процесу ціанування золотовмісної мінеральної сировини. Тому ефективність використання ціанідних розчинів, виготовлених на основі плазмохімічно обробленої води, при вилуговуванні дорогоцінних металів саме з рудної сировини потребує окремої уваги.

Надалі, як об'єкт досліджень використовували золотовмісний рудний концентрат збагачення руди видобутку Бобриківського родовища (Луганська обл. Україна).

В роботі [121] показано, що ефективне використання ціанідних розчинів вилуговування на основі плазмохімічно обробленої води потребує обов'язкової присутності комплексоутворюючого компонента для попередження гомогенного розкладу пероксидних сполук. Отже, ефективність застосування ціанідних розчинів, виготовлених на основі плазмохімічно обробленої води, визначається стабільністю присутніх у них пероксидних і надпероксидних сполук [122]. Під «стабільністю» мається на увазі здатність пероксидних сполук зберігати свій активний кисень протягом тривалого часу. При ціанідному вилуговуванні пероксидні та надпероксидні сполуки плазмохімічно обробленої води, використовуються в умовах, які сприяють їх інтенсивному розкладенню, що викликає швидке збіднення розчину киснем, і як наслідок, втрату реакційної здатності робочого розчину [123]. Відповідно до [124] найбільший вклад в загальні каталітичні чинники розкладу пероксидних сполук плазмохімічно обробленої води при ціанідному вилуговуванні мають іони металів змінної валентності. Хімічний склад переважної більшості золотовмісної мінеральної сировини характеризується присутністю широкого ряду металів, що є каталізаторами розпаду пероксидних сполук. Для усунення даного явища і досягнення ефективного використання ціанідних розчинів, виготовлених на основі плазмохімічно обробленої води, при вилуговуванні дорогоцінних металів виникає необхідність їх стабілізації.

2.2 Підбір речовин для стабілізації ціанідних розчинів вилугування, виготовлених на основі плазмохімічно обробленої води, з застосуванням квантово-хімічних розрахунків

Відомо багато органічних і неорганічних речовин, спрямованих на заповільнення розкладання пероксиду водню і збереження його активності в продовж тривалого часу в різних середовищах [124]. За характером дії стабілізатори діляться на групи: 1) речовини з адсорбційною здатністю; 2) речовини, що здатні до утворення комплексів [125]. Аналіз літератури свідчить, що одними з найбільш ефективних є речовини другої групи, а саме солі фосфорної та пірофосфорної кислот, серед яких виділяють пірофосфати, гіпофосфати та метафосфати натрію, а також різні гідрофосфати і поліфосфати [124]. Стабілізуюча дія даного ряду речовин заснована на здатності зв'язувати іони полівалентних металів в пасивні для пероксиду водню комплексні іони.

В роботах авторів [126, 127] також показана ефективність використання як стабілізаторів полімерів. Слід підкреслити, що всі зазначені стабілізатори розчинів пероксиду водню розроблені зовсім для інших процесів (в основному для виготовлення відбілюючих ванн текстильної промисловості) [127]. Однак вищесказане дає підставу припускати, що дані речовини спроможні чинити ефективну стабілізуючу дію переокисних і надпереокисних сполук ціанідних розчинів, виготовлених на основі плазмохімічно обробленої води, під час вилучення дорогіших металів з золотомісної мінеральної сировини.

Враховуючи велику кількість відомих на сьогоднішній день стабілізуючих речовин, попередня кількісна оцінка їх реакційної здатності та ступеня дієвості в конкретних умовах є важливим етапом на шляху пошуку найбільш ефективних стабілізаторів пероксидних сполук у воді, обробленої КНП, під час вилугування дорогіших металів з рудних концентратів. Звужити коло потенційно ефективних добавок, і як наслідок, скоротити об'єм експериментальних досліджень по встановленню речовин, стабілізуюча дія яких у визначених умовах є оптимальною, дозволяє використання напівемпіричного метода квантово-хімічних розрахунків [128, 129]. Саме він допомагає встановити параметри, які визначають реакційну здатність сполук (електронна густина, структура молекули з урахуванням взаємодії між атомами та ін.), що сприяє більш ґрунтовній інтерпретації експериментальних даних, отриманих в подальшому. Таким чином, доцільно провести відбір речовин для стабілізації пероксидних сполук в водних розчинах, оброблених під дією контактної нерівноважної плазми, методом квантово-хімічних розрахунків.

Вибір оптимальної стабілізуючої добавки пероксидних сполук плазмо-хімічно обробленої води при вилуговуванні дорогоцінних металів здійснювали серед речовин, що є найпоширенішими для стабілізації промислових розчинів пероксиду водню, а саме: натрію ортофосфат (Na_3PO_4); натрію гідроортофосфат (Na_2HPO_4); калію гідроортофосфат (K_2HPO_4); калію дифосфаттетра ($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$); калію дигідропірофосфат ($\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$); натрію станат ($\text{Na}_2\text{O}_3\text{Sn}$); пентанатрію трифосфат ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$).

Для квантово-хімічних розрахунків (КХР) використовували метод молекулярної механіки MM^+ і напівемпіричний метод MNDO при повній оптимізації геометрії молекул. Спочатку молекули оптимізували методом молекулярної механіки MM^+ , в основу якого для розрахунків енергії та фізичних властивостей молекул застосовано рівняння класичної механіки. Подальшу оптимізацію виконували напівемпіричним методом самоузгодженого поля MNDO (МПДП - модифіковане проміжне нехтування диференційним перекриттям), вибір якого обумовлений тим, що більш коректно описує відштовхування неподілених електронних пар за рахунок врахування всіх двоелектронних інтегралів, які містять пари атомних орбіталей одного і того ж атома. Перекривання атомних орбіталей різних атомів у цьому випадку ігнорується (нехтування двоатомним диференціальним перекриттям). Параметри залежать тільки від властивостей окремих атомів, а не від їх парних комбінацій. Показники, що використовуються у методі МПДП для оцінки величин матричних елементів, підібрані так, щоб відтворити геометрію і теплоти утворення, і саме цей метод дозволяє наближено визначити потенціали іонізації. У більшості випадків отримано задовільні результати. При обчисленні геометрії молекули і відносної стабільності інтермедіатів та перехідних станів метод МПДП зазвичай дає краще узгодження з експериментом порівняно з іншими відомими методами [130, 131]. Для співставності результатів квантово-хімічні розрахунки щодо інших молекул інших речовин здійснювали тими ж методами.

За допомогою зазначених методів розраховано, енергію (енергетичні рівні) вищої зайнятої молекулярної орбіталі (ВЗМО) та нижчої вакантної молекулярної орбіталі (НВМО) молекули відібраних сполук. Розраховано електронні заряди на атомах молекул та отримано трьохвимірне зображення розподілу електронної густини (хвильової функції) вищої зайнятої молекулярної орбіталі гідроортофосфата натрію (рис. 2.10). Розрахунки для інших речовин наведено в роботі [132].

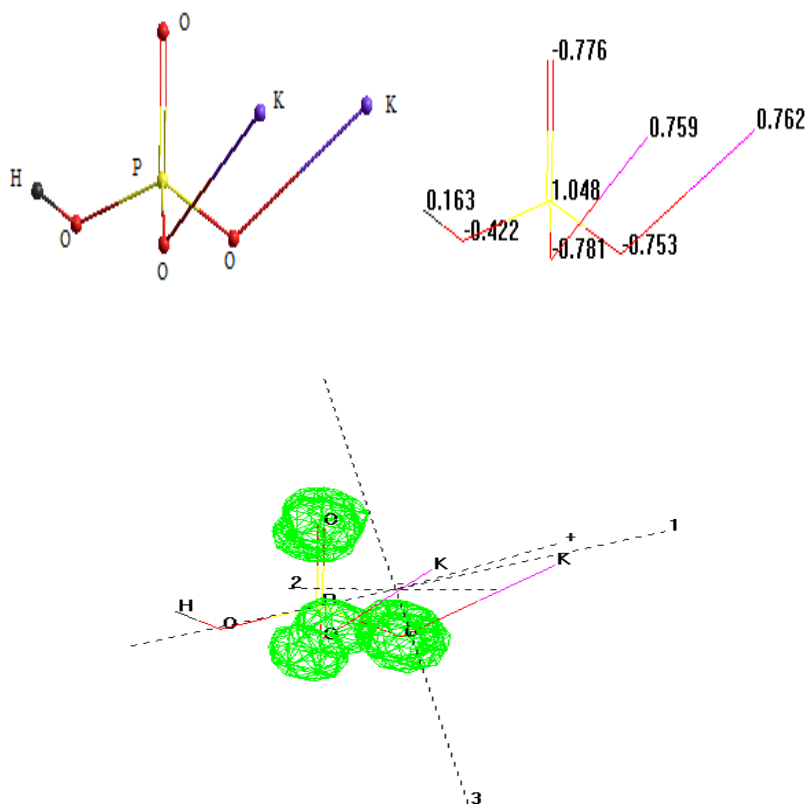


Рисунок 2.10 – Структура калію гідроортофосфату (K_2HPO_4) після оптимізації геометрії молекул, електронні заряди на атомах, щільність вищої зайнятої молекулярної орбіталі (Hyper Chem 7.0,RHF розрахунок за методом MNDO-PM3)

Відповідно до літературних даних реакційну здатність молекули можна оцінити за індексами реакційної здатності (ІРЗ), отриманими в результаті квантово-хімічних розрахунків електронних і енергетичних характеристик системи, що корелюють з експериментальними даними. Із цього загального визначення ясно, що таких індексів існує досить багато і з кожним роком стає ще більше [133]. Найбільш широкого застосування набули ІРЗ, що визначаються у наближенні до ізольованої молекули з урахуванням статичних властивостей вихідних речовин або предреакційного комплексу: структури і енергії граничних МО, зарядів, порядків зв'язків і т.д.

Одним із індексів хімічної реакційної здатності молекул є електронна щільність на граничній орбіталі. Метод граничних орбіталей, запропонований Фуком, визначає відносну реакційну здатність сполук за енергією граничних молекулярних орбіталей вищої зайнятої молекулярної орбіталі нуклеофілу і нижчої вакантної для електрофілу. Переважні місця атаки визначаються індексом реакційної здатності - граничної щільністю електрона на атомі. Тому хвильова функція вищої зайнятої молекулярної орбіталі ВЗМО побудована також для визначення найбільш вірогідних центрів адсорбції молекули, тому що вона показує ймовірність знаходження електрону в певній точці простору. На основі розрахунків електронних зарядів можна прогнозувати, що взаємодія з поверхнею металу буде відбуватися по атомах, де сконцентрована найбільша електронна густина, оскільки на них розташовані найбільш електронегативні заряди. Внаслідок цього саме ці атоми володіють надлишковим зарядом, тобто мають неподілену електронну пару та можуть виступати в якості нуклеофільного агента. До того ж відомо [132, 133], що чим більш негативний заряд на реакційному центрі, тим краще відбувається передача електронів від донора.

Базуючись на розрахунках електронних зарядів та з урахуванням розміщення електронної густини ВЗМО можна прогнозувати, що взаємодія з поверхнею металу відбувається [132, 133]: для ортофосфата натрію (Na_3PO_4) по двох атомах кисню із зарядами (-0,737 eВ) та (-0,752 eВ), для гідроортофосфата натрію (Na_2HPO_4) та трифосфат пентанатрію ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) по трьох атомах кисню з показниками (-0,756), (-0,708), (-0,734) та (-0,717), (-0,678), (-0,716) eВ, відповідно. У молекули дифосфат тетракалію ($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$) розташування хвильової функції обмежує кількість реакційних центрів також до трьох атомів кисню з зарядами (-0,738), (-0,781), (-0,758) eВ і адсорбція, ймовірно, буде йти саме через ці центри. Хвильова функція ВЗМО у дигідропірофосфата калію ($\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$) симетрична на атомах кисню із зарядами (0,586) та (0,610) eВ. На відміну від вище зазначених речовин хвильова функція ВЗМО у молекули гідроортофосфату калію (K_2HPO_4) та станату натрію ($\text{Na}_2\text{O}_3\text{Sn}$) рівномірно розташована на атомах кисню і тому при взаємодії, найвірогідніше, будуть задіяні всі зазначені реакційні центри, а саме (-0,519) і (-0,708) eВ, (Na_2SnO_3) та (K_2HPO_4) через центри (-0,756), (-0,403) eВ. Аналіз розміщення електронної щільності свідчить, що для полімерів поліетилен гліколю та полівінілового спирту найбільш вірогідними реакційними центрами є симетричні атоми кисню О (-0,328), О (-0,348), О (-0,328) та О (-0,283) eВ, відповідно.

Про реакційну здатність молекули можна судити по значенню енергії щільності досліджуваних молекул (ΔE). Відтак високі значення цієї енергії молекули ($\Delta E = E(\text{HВМО}) - E(\text{ВЗМО})$) свідчать про збільшення електронної

стабільності та зменшення реакційної здатності, в той час як більш низькі параметри цього значення навпаки вказують на високу реакційну здатність, оскільки енергія для видалення електрону з останньої зайнятої молекулярної орбіталі буде низькою. Тому для досліджуваних молекул сполук також розраховано енергетичні рівні нижньої вакантної і верхньої зайнятої молекулярних орбіталей (НВМО і ВЗМО) та енергія щільності, тобто їх різниця ($\Delta = E(\text{НВМО}) - E(\text{ВЗМО})$) (табл. 2.4). Загально визнано [131], що формування зв'язку стабілізує сполука – метал відбувається за рахунок перерозподілу електронів зайнятої і вільної орбіталей металу і сполуки, що засновано на оцінці адсорбційної здатності по потенціалу іонізації (ПІ): чим він менший, тим легше відбувається процес адсорбції донора, здатність сполуки збільшується зі зменшенням потенціалу іонізації, що пояснюється легкістю переходу неподіленої електронної пари сполуки з низьким потенціалом іонізації до металу. Тому одним із індексів реакційної здатності також вважається потенціал іонізації молекули.

Оскільки результати попередніх досліджень хімічного складу рудного концентрату, свідчать, що основну частину серед каталітично активних металів, присутніх в рудній фракції, становлять залізо, мідь, алюміній та цинк, то доцільно розглянути адсорбційну здатність досліджуваних стабілізуючих сполук саме до цих металів.

Щодо феруму, яке має потенціал іонізації 7,87, досліджувані стабілізуючі речовини мають адсорбційну силу, що знижується в ряду: калію гідроортофосфат (K_2HPO_4) (7,819713) < натрію станат (Na_2SnO_3) (7,6198) < натрію ортофосфат (Na_3PO_4) (7,610085) < калію дигідропірофосфат ($\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$) (7,394059) < натрію трифосфатпента ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) (6,9530) < калію дифосфаттетра ($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$) (6,407998) < натрію гідроортофосфат (Na_2HPO_4) (8,614887) < спирт полівініловий (ПВС) (9,3289) < спирт полівініловий (ПВС) (11,135).

Для купруму з ПІ 7,72: натрію станат (Na_2SnO_3) (7,6198) < натрію ортофосфат (Na_3PO_4) (7,610085) < калію дигідропірофосфат ($\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$) (7,394059) < натрію трифосфатпента ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) (6,9530) < калію дифосфаттетра ($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$) (6,407998) < калію гідроортофосфат (K_2HPO_4) (7,819713) < натрію гідроортофосфат (Na_2HPO_4) (8,614887) < спирт полівініловий (ПВС) (9,3289) < спирт полівініловий (ПВС) (11,135).

Для цинку з ПІ 9,39: спирт полівініловий (ПВС) (9,3289) < натрію гідроортофосфат (Na_2HPO_4) (8,614887) < калію гідроортофосфат (K_2HPO_4) (7,819713) < натрію станат (Na_2SnO_3) (7,6198) < натрію ортофосфат (Na_3PO_4) (7,610085) < калію дигідропірофосфат ($\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$) (7,394059) < натрію трифосфатпента ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) (6,9530) < калію дифосфаттетра ($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$) (6,407998) < спирт полівініловий (ПВС) (11,135).

Таблиця 2.4 – Квантово-хімічні характеристики молекул сполук для стабілізації ціанідних розчинів вилуговування, виготовлених на основі плаз-мохімічно обробленої води

Молекула	$E_{\text{ВЗМО}}$, (eV)	$E_{\text{НВМО}}$, (eV)	$\Delta E_{\text{Н-В}}$, (eV)	Потенціал іонізації, (eV)
Натрію ортофосфат (Na_3PO_4)	-7,6100	-0,5408	7,0692	7,6100
Натрію гідроортофосфат (Na_2HPO_4)	-8,6148	0,6652	9,2801	8,6148
Калію гідроортофосфат (K_2HPO_4)	-7,8197	-0,1177	7,7020	7,8197
Калію дифосфаттетра ($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$)	-6,4079	1,2756	7,6836	6,4079
Калію дигідропірофосфат ($\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$)	-7,3940	-1,6188	5,7752	7,3940
Натрію станат (Na_2SnO_3)	-7,6198	-1,0758	6,5439	7,6198
Натрію трифосфатпентат ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$)	-6,9530	-1,9707	4,9801	6,9530
Поліетиленгліколь (ПЕГ)	-11,135	3,0159	14,150	11,135
Полівініловий спирт (ПВС)	-9,3289	0,3018	9,6518	9,3289

Для алюмінію з ПІ 5,98: калію дифосфаттетра ($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$) (6,407998) < на-трію трифосфатпента ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) (6,9530) < калію дигідропірофосфат ($\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$) (7,394059) < натрію ортофосфат (Na_3PO_4) (7,610085) < натрію ста-нат (Na_2SnO_3) (7,6198) < калію гідроортофосфат (K_2HPO_4) (7,819713) < натрію гідроортофосфат (Na_2HPO_4) (8,614887) < спирт полівіні-ловий (ПВС) (9,3289) < спирт полівініловий (ПВС) (11,135).

Так, значення енергії щільності для досліджуваних молекул збільшується в ряду: натрію трифосфатпента ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) < калію дигідропірофосфат ($\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$) < натрію станат (Na_2SnO_3) < натрію ортофосфат (Na_3PO_4) < калію дифосфаттетра ($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$) < калію гідроортофосфат (K_2HPO_4) < натрію гідроортофосфат (Na_2HPO_4) < спирт полівініловий < поліетиленгліколь.

Дані, отримані при використанні напівемпіричного методу, дають теоретичне уявлення про реакційну здатність досліджуваних речовин. Проте вони не враховують ряд факторів, які мають місце в реальних умовах застосування відібраних сполук, що в певній мірі і впливають на дієвість речовин. Тому, доцільним було експериментальним шляхом оцінити ефективність дії сполук, відібраних для стабілізації ціанідних розчинів вилугування, виготовлених на основі плазмохімічно обробленої води.

Критерієм ефективності дії стабілізуючих речовин лужних розчинів пероксиду водню вважають швидкість розкладення H_2O_2 [104]. Проте в нашому випадку, наряду з вищезазначеним, визначальним є також ступінь вилучення дорогоцінних металів з рудного концентрату у разі їх вилугування. Тому доцільно в якості критерію стабілізуючої дії досліджуваних сполук вважати саме ці два параметри. Відомо, що кількість доданого в розчин стабілізатора визначається його активністю. Як показує практика, деяких стабілізаторів потрібно всього 0,5–1,1%, тоді як інших, наприклад, станату натрію – не менше 7–10% [104].

Окрім показників ефективності було визначено також концентрації сполук-стабілізаторів, які б забезпечували економічно раціональні стабілізуючі властивості і показники вилугування дорогоцінних металів. Результати досліджень представлено на рис. 2.11, 2.12. Встановлено (рис. 2.11, 2.12 крива 1), що відсутність стабілізуючої сполуки, як і очікувалося, призводить до втрати реакційної здатності розчину вилугування, виготовленого на основі плазмохімічно обробленої води, в перші хвилини ціанування. Через 5–10 хв. після початку процесу вилугування дорогоцінних металів вміст окиснювальних сполук знижується на 24,0–50,0 %, а через 60 хв. на 95,8%, що, пов'язано з присутністю в рудному концентраті іонів металів, які є каталізаторами розкладання пероксидних і надпероксидних сполук. Введення досліджуваних стабілізуючих сполук у кількості 0,2% в розчин вилугування, що містить рудний концентрат, у всіх випадках сприяє стабілізуючій дії окиснювальних сполук розчину, виготовленого на основі плазмохімічно обробленої води, але не є достатнім для підтримання їх на оптимальному рівні протягом всього процесу. Збільшення концентрації сполук в розчині до 0,4% у всіх випадках сприяє підвищенню стабілізуючого ефекту і уповільненню розкладу пероксидних сполук, а для Na_2HPO_4 , $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, Na_2SnO_3 , $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, K_2HPO_4 вона є оптимальною (рис. 2.11 а, б, г 2.12 а, в).

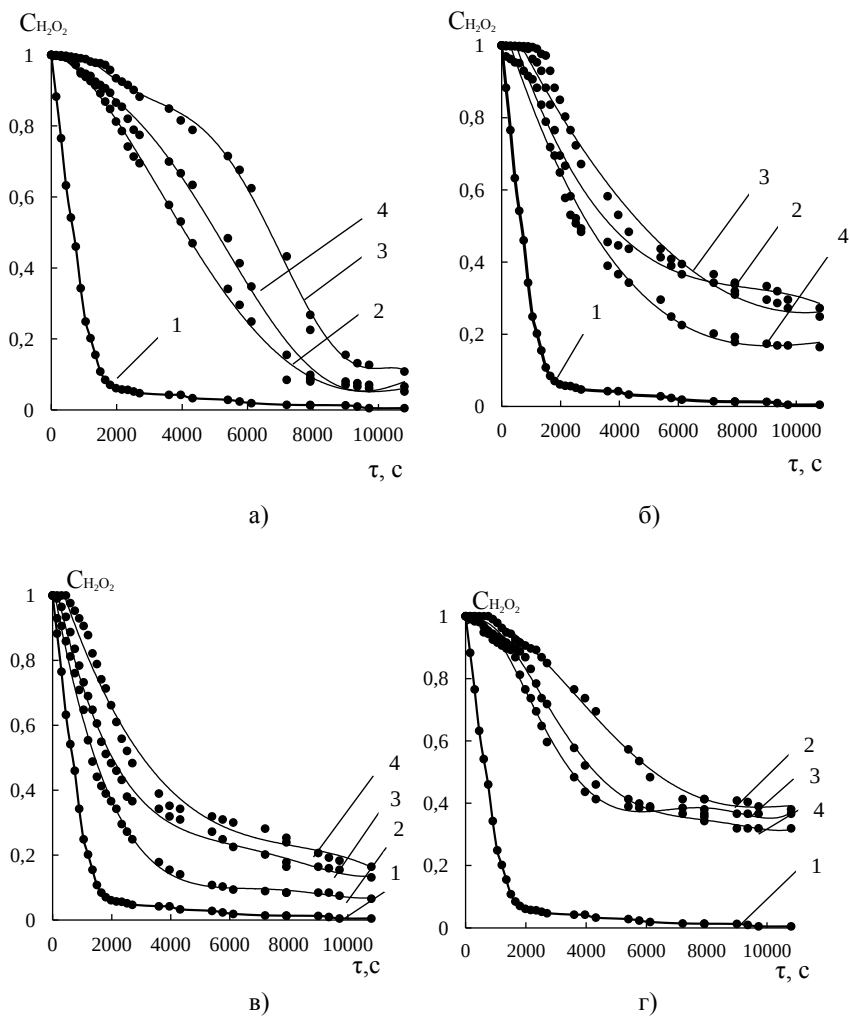
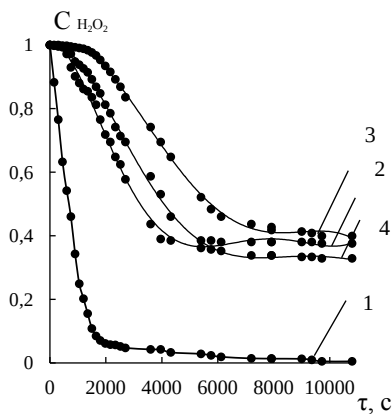
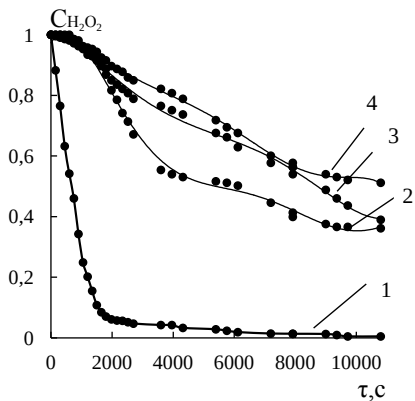


Рисунок 2.11 – Залежність швидкості розкладення пероксидних сполук ціанідного розчину вилугування, виготовленого на основі плазмохімічно обробленої води: а) Na_2HPO_4 ; б) $K_4P_2O_7$; в) $K_2H_2P_2O_7$; г) Na_2SnO_3 :

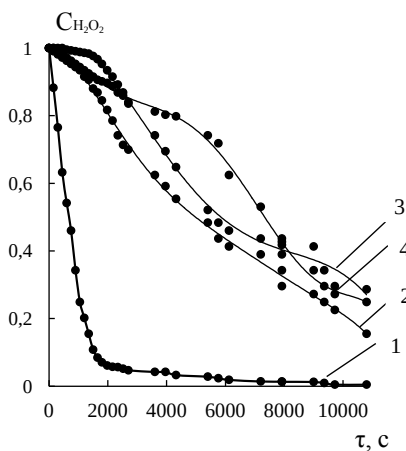
1 – без добавки; 2 – 0,2%; 3 – 0,4%; 4 – 0,6%



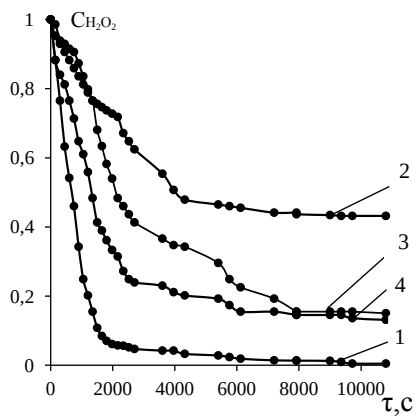
а)



б)



в)



г)

Рисунок 2.12 – Залежність швидкості розкладення пероксидних сполук ціанідного розчину вилугування, виготовленого на основі плазмохімічно обробленої води а) $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$; б) Na_3PO_4 ; в) K_2HPO_4 ; г) ПЭГ:

1 – без добавки; 2 – 0,2%; 3 – 0,4%; 4 – 0,6%

У присутності вище зазначених сполук через годину після початку вилуговування кількість активних компонентів зменшується незначно, а саме: у присутності Na_2HPO_4 на 15,12%, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ на 41,78%, $\text{Na}_2\text{O}_3\text{Sn}$ на 23,48% і на 25,82 та 18,77% при введенні $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, K_2HPO_4 , відповідно. Через 2 години ведення процесу вилуговування ці дані становлять 56,77%, 65,73%, 58,68% і 56,34, 46,94 %відповідно. Очевидно, що вміст стабілізаторів на рівні 0,4% є достатнім для зв'язування іонів важких металів, які присутні в досліджуваному рудному концентраті, в комплексні сполуки. Подальше збільшення концентрації зазначених вище сполук до 0,6% призводить до зниження стабільності окислювальних сполук розчину. Для таких сполук як $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ і Na_3PO_4 технологічно раціональним є введення їх в розчин у кількості 0,6% (рис. 2.11. в, 2.12 б). При цьому кількість окислювальних сполук в останньому через годину, а також наступну годину зменшується на 61,03 і 71,84 % за використання $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ та на 17,84 і 39,90 % при додаванні в розчин Na_3PO_4 , відповідно [132].

Методом квантово-хімічних розрахунків показано, що не менш дієвим для стабілізації окислювальних сполук ціанідних розчинів, виготовлених на основі плазмохімічно обробленої води, є використання полімерів з лінійною структурою. Відтак, результати експериментальних досліджень свідчать, що в разі введення в ціанідний розчин, поліетиленгліколю та полівінілового спирту в кількості 0,1–0,2% значення стабілізуючого ефекту становить 1,76–2,35 і 1,14–1,17, відповідно. Проте подальше підвищення концентрації не призводить до збільшення стійкості окиснювальних сполук розчину, виготовленого на основі плазмохімічно обробленої води, а навпаки сприяє зниженню відповідного показника [134]. До того ж слід відзначити, що якщо механізм дії вищезазначених сполук заснований на комплексоутверненні, то при використанні полімерів стабілізуючий ефект зв'язаний, вірогідно, з явищем додаткової дисоціації та орієнтації низькомолекулярних сполук в присутності полімерів та твердих поверхонь. Треба зазначити, що кінетика розкладення пероксида водню у плазмохімічно обробленій воді у разі вилуговування рудного концентрату з використання стабілізуючих сполук, і в їх відсутності, значно триваліша за швидкість розчинення синтетичного пероксида водню у відповідних умовах. Таке явище, вірогідно, пов'язано з додатковою присутністю в плазмохімічно обробленій воді, на основі якої виготовлено розчини вилуговування, окрім пероксидних сполук також надпероксидних сполук типу H_2O_3 та H_2O_4 . Крім цього, причиною такого явища може бути зміна властивостей утворених пероксидних сполук за рахунок зміни спінового стану форм водню останніх. На думку авторів перехід водню з форми орто- в пара- може здійснюватися під впливом різних енергетичних факторів, а також магнітного поля [135]. А як відомо [136], під час обробки води КНП, однією з

причин хімічного перетворення на границі розподілу фаз є УЧ - випромінення. До того ж процеси, що відбуваються в плазмі, супроводжуються, як правило, виникненням електромагнітних полів.

Також досліджено ефективність відібраних сполук при вилюговуванні дороговісних металів на прикладі рудного концентрату Бобрівського родовища (табл. 2.5).

Таблиця 2.5 – Вплив виду стабілізуючої сполуки на ступінь вилучення дороговісних металів ціанідними розчинами, виготовленими на основі плаз-мохімічно обробленої води

Назва речовин	Концентрація речовини, %	Ступінь вилучення металу, %	
		Au	Ag
1	2	3	4
Без добавки	—	24,5	7,1
Натрію гідроортофосфат (Na_2HPO_4)	0,2	64,3	34
	0,4	73,3	35,5
	0,6	68,8	35
Калію дифосфаттетра ($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$)	0,2	66,1	32,1
	0,4	69,9	32,5
	0,6	70,2	32,0
Калію дигідропірофосфат ($\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$)	0,2	74,9	34,1
	0,4	74,8	35,0
	0,6	75,4	36,1
Натрію станат ($\text{Na}_2\text{O}_3\text{Sn}$)	0,2	70,5	34,0
	0,4	70,5	34,0
	0,6	70,5	34,0
Натрію трифосфатпента ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$)	0,2	63,6	34,0
	0,4	72	34,6
	0,6	71,2	34,4
Натрію ортофосфат (Na_3PO_4)	0,2	74,2	35,1
	0,4	75,7	36,0
	0,6	76,1	36,5
Калію гідроортофосфат (K_2HPO_4)	0,2	76	36,9
	0,4	77,2	37,1
	0,6	76,5	37,0
Поліетиленгліколь (ПЕГ)	0,2	51,7	25,3
	0,4	53,8	27,1
	0,6	55,9	27,1
Полівініловий спирт (ПВС)	0,2	49,1	21,1
	0,4	52,3	22,1
	0,6	53,1	22,1

Згідно з отриманими результатами (табл. 2.5), стабілізуючу дію досліджуваних комплексують компонентів на пероксидні та надпероксидні сполуки ціанідного розчину, виготовленого на основі плазмохімічно обробленої води, має наступну залежність: $\text{PBC} < \text{ПЕГ} < (\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7) < (\text{Na}_2\text{O}_3\text{Sn}) < (\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}) < (\text{Na}_2\text{HPO}_4) < (\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7) < (\text{Na}_3\text{PO}_4) < \text{K}_2\text{HPO}_4$.

Співвідношення ряду ефективності стабілізуючої дії досліджуваних речовин, отриманого експериментально, в повній мірі збігається з квантово-хімічними розрахунками, при яких в якості ІРЗ було вибрано потенціал іонізації. Крім того, оскільки за цим параметром сполука K_2HPO_4 , в наведених рядах теоретично розрахованої активності взаємодії «метал-сполука» має найбільшу силу адсорбції з залізом, то можна стверджувати, що переважний внесок в каталітичний розклад окиснювальних сполук розчину, в складі рудного концентрату, вносить залізо.

2.3 Кінетики вилуговування дорогоцінних металів з рудного концентрату ціанідними розчинами, виготовленим на основі плазмохімічно обробленої води

Вплив гідродинамічних умов на ступінь вилуговування золота та срібла з рудного концентрату ціанідними розчинами, виготовленими на основі води, обробленої КНП, досліджували в інтервалі швидкості перемішування (ω) 4,0 – 81,2 рад/с, що відповідає числу Рейнольдса не більше ніж $1,3 \cdot 10^4$ (ламінальний режим) при концентрації калію ціаніду (KCN) $5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, калію гідроксиду (KOH) $0,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л та стабілізуючої добавки (K_2HPO_4) $3,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л при температурі 298 К. Результати досліджень представлено на рис. 2.13.

З отриманих залежностей видно, що використання ціанідних розчинів на основі плазмохімічно обробленої води при вилуговуванні мінеральної сировини значно більш ефективніше в порівнянні із використанням в якості окиснювача пероксиду водню та традиційного кисню повітря. За 3 год. ціанідного вилуговування при використанні активованої води ступінь вилучення золота та срібла на 42,2–51,6 % та 39,1–47,6%, відповідно, вища ніж у разі застосування кисню; на 28,3–40,2 % та 29,5–39,3%, відповідно, вища ніж у системах вилуговування в присутності штучно введенного H_2O_2 . Характер залежності ступеня вилуговування золота від швидкості перемішування аналогічний залежності, отриманій при використанні метода обертового диску, і процес протікає в області перехідної кінетики.

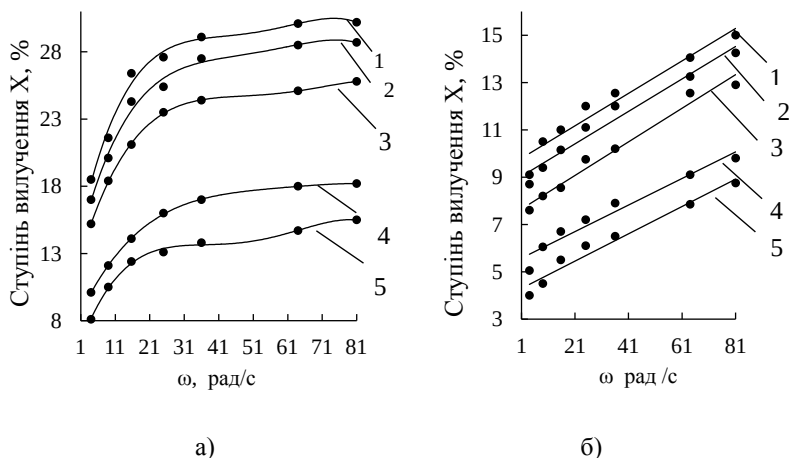


Рисунок 2.13 – Залежність ступеня вилучення золота (а) та срібла (б) з рудного концентрату від швидкості перемішування при використанні окиснювача: 1, 2, 3 – плазмохімічно обробленої води протягом 30, 20, 10 хв., відповідно; 4 – синтетичного пероксида водню при $P_{O_2} = 0,1$ МПа; 5 – при $P_{O_2} = 0,1$ МПа

Однак під час вилучення золота з рудного концентрату, на відміну від його розчинення з металевого диска, перехід процесу в кінетичну область спостерігається при більших значеннях швидкості перемішування (36 рад/с), і в цій області не спостерігається зменшення ступеня одержання цільового продукту. Для рудного срібла, як і у разі його розчинення з диска, в усіх досліджуваних розчинах ступінь вилучення зростає пропорційно швидкості перемішування. Слід відзначити, що перші ж експериментальні дослідження вилуговування рудного золота та срібла дозволили виявити збіг щодо закономірності швидкості процесу з результатами, що були отримані при використанні методу обертових дисків. Відтак, при застосуванні останніх швидкість розчинення срібла на порядок переважала таку для золота, однак як показали дослідження під час вилуговування дорогоцінних металів з рудного концентрату ступінь вилучення рудного золота навпаки перевищує відповідні показники для срібла. Така різниця в значеннях при розчиненні металевих дорогоцінних металів та їх вилуговуванні з мінеральної сировини ціанідними розчинами добре відома і розгляду цього питання присвячено багато досліджень вітчизняних та закордонних науковців [137]. І якщо думки про швидкість розчинення металів з диску не збігаються, деякі автори стверджують, що в ціанідних розчинах швидкість розчинення срібла перевищує таку для золота; інші навпаки говорять про перевагу швидкості розчинення саме золота. Од-

нак твердження фахівців про те, що при ціанідній обробці мінеральної сировини ступінь вилучення срібла помітно нижче ніж золота, одностайна. Нині причини такого явища до кінця не встановлено, однак вважають, що це може бути пов'язане з присутністю срібла в мінералах в плівках та в тісній асоціації з іншими металами.

Досліджено вилуговування рудного золотовмісного концентрату при різних значення комплексоутворювача (рис. 2.14).

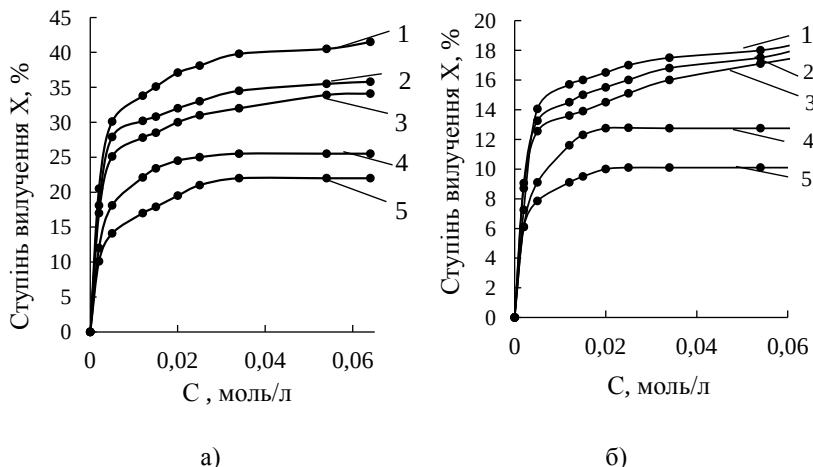


Рисунок 2.14 – Залежність ступеня вилучення золота (а) та срібла (б) з рудного концентрату від концентрації калію ціаніду при використанні окиснювачем: 1, 2, 3 – плазмохімічно обробленої води протягом 30, 20, 10 хв., відповідно; 4 – синтетичного пероксида водню при $P_{O_2} = 0,1$ МПа; 5 – при $P_{O_2} = 0,1$ МПа

Експериментальні дослідження вилуговування рудного концентрату свідчать, що вміст KCN у розчині, доцільний у разі використання методу обертових дисків, в реальних умовах є малоефективним, що пов'язано з його непродуктивною витратою на побічні реакції з металами, що присутні в досліджуваному рудному концентраті, вплив яких не враховувався під час досліджень методом обертового диска. Характер кривих для всіх досліджуваних умов при однаковій початковій кількості калію ціаніду в розчині типовий, але у кількісному виразі суттєво відрізняється у випадку використання розчинів на основі плазмохімічно обробленої води. При здійсненні вилуговування із залученням плазмохімічно обробленої води ступінь вилучення золота збільшується в 1,6–2,9 та 1,33–1,63 рази для золота у порівнянні з традиційним окисником та синтетичним перексидом водню в його присутності; в

1,74–1,83 та 1,38–1,45 рази для срібла порівняно з відповідними окиснювачами.

Для запобігання розкладу калію ціаніду в розчині вилуговування додають захисний луг (калію гідроксид). З метою визначення технологічно доцільного співвідношення KCN/KOH вивчали процес вилуговування дорогоцінних металів в ціанідних розчинах, виготовлених на основі плазмохімічно обробленої води, в діапазоні зміни концентрацій KOH $(0,4 - 1,0) \cdot 10^{-2}$ моль/л (рис. 2.15).

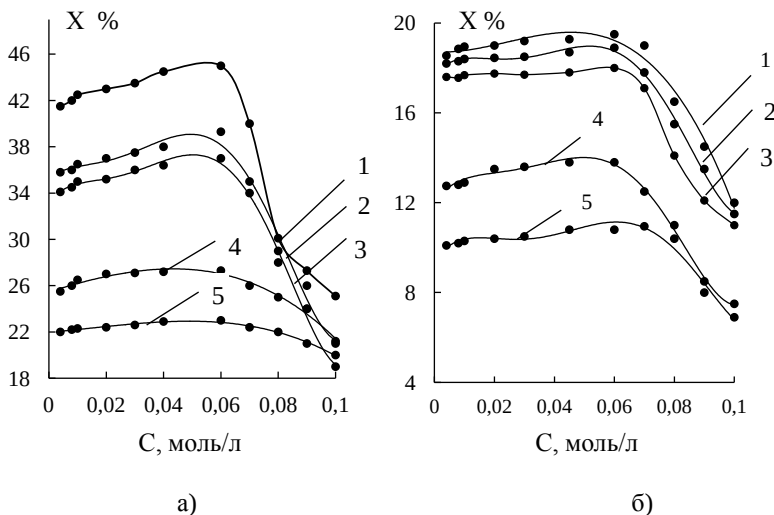


Рисунок 2.15 – Залежність ступеня вилучення золота (а) та срібла (б) з рудного концентрату від концентрації гідроген пероксиду та калію гідроксиду при використанні окиснювача: 1, 2, 3 – плазмохімічно обробленої води протягом 30, 20 та 10 хв., відповідно; 4 – синтетичного пероксида водню; 5 – при $PO_2 = 0,1$ МПа.

Аналіз отриманих експериментальних даних свідчить, що під час вилуговування як рудного золота, так і срібла кількість захисного луку в ціанідному розчині, виготовленому на основі води, обробленої контактною нерівноважною низькотемпературною плазмою, для запобігання гідролізу калію ціаніду слід підтримувати на рівні не більше $0,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л, оскільки у разі збільшення концентрації калію гідроксиду ступінь вилучення металів знижується.

Було досліджено закономірності вилуговування дорогоцінних металів розчинами на основі плазмохімічно обробленої води та визначено кінетичні характеристики процесу.

З цією метою були отримані експериментальні залежності зміни ступеня вилучення золота і срібла (рис. 2.16) від часу при температурі 293–353 К для встановленого раніше співвідношення KCN/KOH.

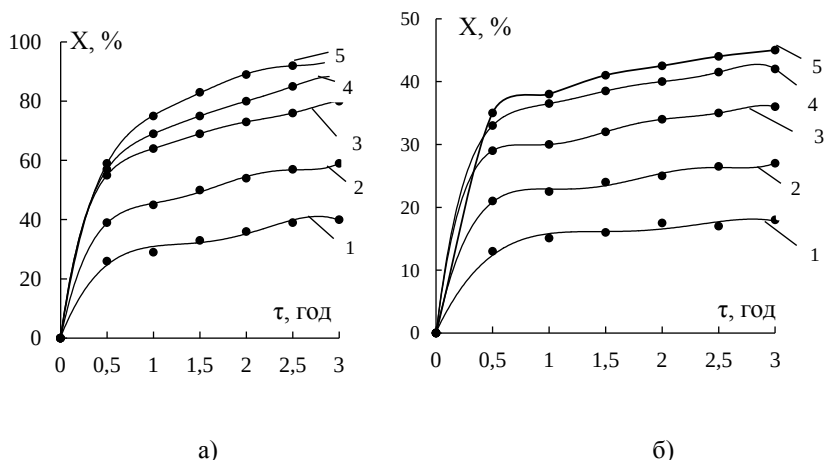


Рисунок 2.16 – Залежність ступеня вилучення золота (а) та срібла (б) від часу за використання ціанідних розчинів, виготовлених на основі води, обробленої під дією КНП 30 хв., при різних температурах, °C: 1 – 20; 2 – 30; 3 – 40; 4 – 50; 5 – 60.

Для отриманих залежностей були розраховані константи швидкості і достовірність апроксимації. Їх значення наведені в таблиці 2.6. Представлені результати табл. 2.6 свідчать, що максимальне значення коефіцієнта кореляції ($R^2 = 0,96 - 0,99$) спостерігається при обробці експериментальних даних у координатах $\ln X = f(\tau)$. Такі результати свідчать про те, що реакція вилуговування золота з рудного концентрату ціанідними розчинами, виготовленими на основі плазмохімічно обробленої води, відповідає першому порядку.

Для визначення кінетичних констант отримані залежності були оброблені за допомогою відомих кінетичних рівнянь нульового, першого і другого порядку. Лінійні залежності концентрації від часу отримані в координатах $\ln C = f(\tau)$ ($R^2 = 0,96 - 0,99$), на підставі яких були отримані константи швидкості реакції. Ці лінійні залежності представлені на рис. 2.17 для золота (а) та срібла (б) при використанні ціанідних розчинів, виготовлених на основі води, обробленої під дією КНП 30 хв.

Таблиця 2.6 – Залежність зміни константи швидкості реакції вилугування дорогоцінних металів ціанідними розчинами, виготовленими на основі плазмохімічно обробленої води, від температури

Метал	Вплив КНП, хв	T, К	K_C моль/л·хв	$K_{\ln C}$ хв ⁻¹	$K_{1/C}$ л/моль	$K_{1/C}^2$ л ² /моль ²
Золото	10	293	10,64	0,072	0,071	0,10
		303	14,14	0,13	0,08	0,934
		313	17,57	0,23	0,064	0,048
		323	19,64	0,40	0,042	0,070
		338	21,0	0,78	0,083	0,039
	20	293	11,07	0,075	0,077	0,109
		303	14,57	0,13	0,08	0,09
		313	18,0	0,24	0,064	0,045
		323	20,07	0,42	0,039	0,070
		338	21,42	0,80	0,083	0,036
	30	293	12,35	0,08	0,077	0,099
		303	15,85	0,17	0,08	0,081
		313	19,28	0,3	0,069	0,042
		323	20,92	0,52	0,034	0,070
		338	22,28	0,87	0,074	0,028
Срібло	10	293	5,60	0,017	0,020	0,034
		303	8,95	0,026	0,035	0,056
		313	11,04	0,042	0,032	0,045
		323	11,89	0,05	0,031	0,043
		338	12,68	0,063	0,041	0,052
	20	293	5,56	0,018	0,022	0,037
		303	8,21	0,028	0,034	0,053
		313	11,62	0,044	0,031	0,042
		323	12,46	0,053	0,034	0,043
		338	13,0	0,064	0,039	0,049
	30	293	5,27	0,02	0,026	0,043
		303	7,84	0,03	0,038	0,057
		313	9,71	0,04	0,035	0,046
		323	10,46	0,061	0,035	0,043
		338	11,25	0,075	0,039	0,047

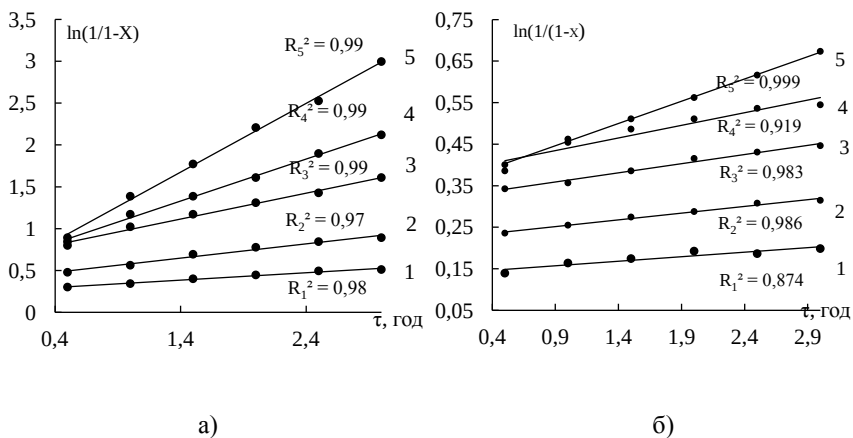


Рисунок 2.17 – Залежність $\ln(X)$ ступеня вилучення золота (а) та срібла (б) від тривалості розчинення (τ , год.) за використання ціанідних розчинів, виготовлених на основі води, обробленої КНП 30 хв., при температурах, °C: 1 – 20; 2 – 30; 3 – 40; 4 – 50; 5 – 60.

Уявну енергію активації розраховували графічним методом, використовуючи залежність констант швидкості реакції від температури по тангенсу кута нахилу прямої, побудованої в координатах $\ln k = f(1/T)$. Значення уявної енергії активації отримані двома різними методами узгоджуються між собою.

За рівнянням Арреніуса встановлено температурні залежності констант швидкості вилугування золота та срібла ціанідними розчинами, виготовленими з використанням плазмохімічно обробленої води.

– для золота: $k = 5,0 \cdot 10^6 \exp(-43710/RT)$;

– для срібла $k = 6,8 \cdot 10^2 \exp(-24869/RT)$.

Отримані значення уявної енергії активації вилугування золота ціанідними розчинами, виготовленими з використанням плазмохімічно обробленої води, характерні для хімічних процесів, які відбуваються в кінетичній області, що узгоджується з результатами досліджень методом обертового диску.

2.4 Математичне моделювання вилугування дороговісних металів з мінеральної сировини із використанням розчинів на основі плазмохімічно обробленої води

Для опису процесів розчинення і вилугування часто розглядається фізична модель окремої частки компонента. При цьому вводиться ряд спрощень та припущень. Найбільш широко приймаються наступні спрощення: для опису процесу використовуються прості кінетичні залежності, поверхня частинок постійна, частинки мають сферичну форму і однаковий розмір, дифузійні опори відсутні і розчинник присутній в надлишку, внаслідок чого радіус частинок лінійно змінюється в часі. Отримані таким шляхом результати дозволяють з'ясувати загальні закономірності гетерогенного розчинення. Однак введені допущення звужують коло розглянутих процесів і в ряді випадків не відповідають реальній фізичній картині.

Принципово інший підхід до математичного опису макрокінетики процесів безперервного розчинення і вилугування був запропонований в роботах [138, 139]. Автори показали, що труднощі, пов'язані з розглядом закономірностей розчинення окремої частки, можуть бути подолані, якщо використовувати отриману експериментально в лабораторних дослідках кінетичну характеристику реального продукту, що розчиняється і представляє собою сукупність великої кількості частинок, що розрізняються за розмірами і формою. В якості такої узагальнюючої кінетичної характеристики для полідисперсного продукту було запропоновано використовувати кінетичну функцію, що представляє собою залежність частки компонента, який не розчинився, від відносного часу при постійній температурі і концентрації активного реагенту.

Для опису некаталітичних реакцій твердих часток, оточених газом або рідиною, обмежуються двома простими ідеалізованими моделями – квазігомогенною та частки з ядром, що не приймає участі в хімічному перетворенні [140]. Квазігомогенна модель заснована на уявленні про те, що реагент проникає вглиб частки та взаємодіє з її речовиною у всьому об'ємі та впродовж всього часу перебування частки в зоні реакції. При цьому швидкість реакції однакова на різних ділянках частки. Інша модель передбачає, що реакція в першу чергу протікає на зовнішній поверхні частки. Зона реакції поступово просувається вглиб неї, залишаючи після себе повністю перетворений продукт та інертну частину твердої речовини. В ході реакції ядро твердої речовини поступово зменшується.

Практика свідчить, що в переважній більшості випадків модель частки з ядром, що не взаємодіє з навколишнім середовищем, значно точніше відображає дійсну картину фізико-хімічних перетворень.

У цьому випадку можна виділити найбільш типові етапи розвитку процесу:

- дифузія реагенту А крізь приповерхневий шар, що оточує частку, до поверхні речовини; проникнення та дифузія реагенту А крізь шар утвореного продукту S до поверхні свіжої речовини В;

- хімічна взаємодія реагенту А з речовиною В; дифузія продуктів реакції Р через шар продукту S знову до поверхні частки; дифузія продуктів Р реакції через приповерхневий шар назад до основного потоку речовини, що оточує частку.

В реальних умовах деякі із зазначених етапів зазвичай відсутні. Оскільки вплив перерахованих стадій відбувається в наведеній послідовності процесу, можна вважати що гальмує реакцію сума опорів окремих етапів проміжних реакцій. Внаслідок цього стадія з максимальним опором розглядається як фактор, що лімітує швидкість процесу. Опір процесу на різних стадіях може бути різним. Тому з числа факторів, що гальмують процес, в цілому часто можна вибрати один, в найбільшому ступені визначаючий швидкість взаємодії реагенту з часткою, що розчиняється. При аналізі процесу завжди необхідно знати, який фактор є лімітуючим і який найбільш чутливий до зміни умов ведення процесу:

1) кінетичні рівняння, що використовують для опису хімічних перетворень процесу вилугування можна класифікувати наступним чином [141]:

- рівняння, що описують розчинення сферичної частинки, а саме коли процес вилугування контролюється дифузією через приповерхневий шар;

- процес вилугування контролюється дифузією через непористий твердий продукт;

- процес вилугування контролюється хімічною реакцією; розчинення однокомпонентної частки.

2) напівемпіричні рівняння, що використовуються для описання кінетики процесу вилугування.

Детальніше розглянемо рівняння кожної із зазначених стадій гетерогенного процесу.

Процес вилугування, що контролюється дифузією через поверхневий шар, досить адекватно описує рівняння зміни ядра в часі [142]:

$$\tau = \frac{\rho_{\beta} \cdot r_0}{3b k_g C_A} \cdot \left[1 - \left(\frac{r}{r_0} \right)^3 \right] \quad (2.23)$$

де ρ_{β} – мольна густина реагенту, В (кмоль/м³);

r_0 – початковий радіус частки, (м);

b – стехіометричний коефіцієнт;

k_g – коефіцієнт масопередачі, (м/с);

C_A – концентрація речовини, А (кмоль/м);

r – радіус ядра частинки, що не вступає в хімічну взаємодію з реагентом;

τ – час розчинення частки (с).

Профіль концентрації речовин поблизу поверхневого шару частки представлено на рис. 2.18.

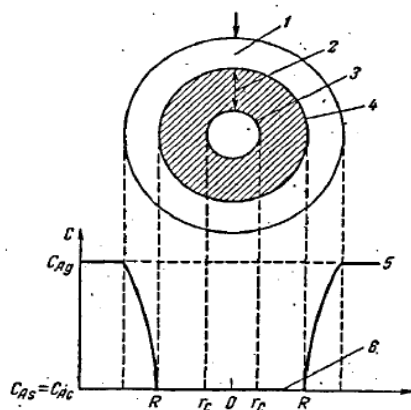


Рисунок 2.18 – Графік зміни концентрації вихідної речовини в ході реакції, що лімітується дифузійною через поверхневий шар та протікає по реакції $A(p) + bB(тв) \rightarrow \text{продукти}$: 1 – поверхневий шар, що оточує частку, 2 – продукти реакції, 3 – поверхня ядра частки, що зменшується, 4 – зовнішня поверхня частки, 5 – концентрація речовини А в розчині, 6 – для незворотної реакції $C_{Ac}=0$

Якщо час, за який частка повністю прореагує τ_0 (при цьому $r = 0$), то:

$$\tau = \frac{\rho_{\beta} \cdot r_0}{3b k_g C_A}, \quad (2.24)$$

Звідки:

$$\theta = \frac{\tau}{\tau_0} = 1 - \left(\frac{r}{r_0} \right)^3 = E_{\beta}. \quad (2.25)$$

де E_{β} – ступінь перетворення або частина розчиненого компонента.

Крім вище зазначеної різні варіанти моделей з дифузійним приповерхневим шаром розглянуті в роботі [141].

На сьогодні доволі чітко описаний хімізм процесу вилугування, що контролюється дифузією крізь непористий твердий продукт. Прийнято вважати, що якщо на поверхні твердої речовини, що реагує, утворюється твердий продукт реакції, кінетика реакції визначається характером цього покриття. У разі наявності пористої плівки вона не чинитиме опору реагентів і шар продукту не впливатиме на швидкість реакції. У разі формування поверхневої непористої плівки реагент повинен буде дифундувати крізь цей захисний шар, до тих пір, поки не досягне поверхні розділу. Кінетика такої реакції буде помітно відрізнятися

Дифузія через шар твердого продукту у випадку, коли здійснюється безперервний підвід реагенту, виражатиметься рівнянням:

$$\frac{r_0^2}{2} = k \cdot \tau + C \quad (2.26)$$

де C – константа, що визначається експериментальним шляхом

Рівняння (2.29), було виведено Тамманом і його, зазвичай, називають параболічним законом. У вигляді прореагованої частини $E = l - m/m_0$ параболічне рівняння може бути перетворено:

$$1 - (1 - E)^2 = k^1 \cdot \tau \cdot m \quad (2.27)$$

де k і k' – константи пропорційності; m і m_0 – маса компонента, що розчиняється в момент часу $\tau = 0$ і τ .

Однак, якщо тверда речовина має сферичну поверхню, вищенаведене рівняння несправедливе, оскільки поверхня частинки безперервно зменшується під час реакції. Було запропоновано кілька рішень цього питання, частина з яких є наближеною, а інша достатньо точною.

У відповідності до роботи Яндера [142] швидкість росту шару продукту реакції приймається обернено пропорційною його товщині. В результаті було отримано рівняння:

$$\left[1 - (1 - E)^{1/3} \right] = \frac{2k\tau^2}{r_0^2} = k\tau \quad (2.28)$$

де k і k' – константи пропорційності, r_0 – початковий радіус частинки.

Графік залежності $[1 - (1 - E)^{1/3}]^2$ від часу дає пряму лінію. Рівняння (2.28), очевидно, застосовується лише на первинних стадіях процесу. Неточність рівняння пояснюється наступними причинами: воно запропоновано для плоскої поверхні і може бути застосовано для кулі з дуже великим радіусом в порівнянні з товщиною шару продукту; рівняння справедливе тільки тоді, коли обсяг непрореагованого ядра плюс об'єм продукту реакції дорівнює об'єму первинного матеріалу. Це приблизно відповідає дійсності тільки на ранніх стадіях реакції.

Більш точне рішення задачі було запропоновано Кранком, Гінстлінгом і Браунштейном [141]. З урахуванням того, що для процесу, що контролюється дифузією, концентрація реагенту на поверхні розділу фаз $C_j = 0$, були зроблені припущення: концентрація реагенту постійна, а також швидкість зміни числа молей непрореагованої речовини пропорційна потоку матеріалу, який дифундує крізь сферичну оболонку товщиною $r_0 - r$ (рис. 2.19).

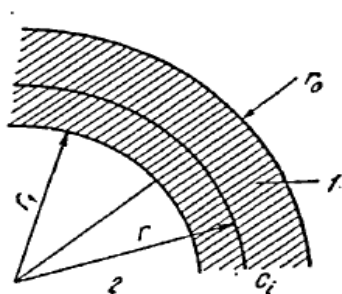


Рисунок 2.19 – Утворення непрорватистого шару продукту: r_0 – початковий радіус; C_i – концентрація на границі розподілу фаз; 1 – непрорватистий шар продукту; 2 – ядро, що не прореагувало.

У результаті:

$$\frac{2MDC}{\alpha \rho r_0^2} \tau = k\tau = 1 - \frac{2}{3}E - (1 - E)^{2/3} \quad (2.29)$$

де M – молекулярна маса реагуючої речовини, (кг/кмоль);

D – коефіцієнт дифузії речовини, ($\text{м}^2/\text{с}$);

C – концентрація реагенту, ($\text{кмоль}/\text{м}^3$);

α – стехіометричний коефіцієнт;

ρ_0 – густина реагуючої речовини ($\text{кмоль}/\text{м}^3$).

Рівняння (2.29) точніше, ніж рівняння Яндера, але воно справедливе тільки у разі перетворення речовини на 90%. Це пояснюється тим, що не була прийнята до уваги поправка на зміну об'єму сфери під час реакції.

Найбільш точно залежність ступеня реагування від тривалості процесу, швидкість якого обмежена внутрішньої дифузії, описується рівнянням Валленсі [141]:

$$[1 + (z-1)E]^{2/3} + (z-1)(1-E)^{2/3} = k\tau \quad (2.30)$$

де z – відношення об'ємів утвореного твердого продукту і прореагованої вихідної речовини.

Графік правої частини рівняння (2.30) щодо τ представлено також прямою лінією. Це рівняння, очевидно, справедливо до повного завершення хімічної взаємодії реагенту з часткою.

У випадку, коли швидкість процесу цілком визначається хімічною реакцією розглядаються частки, що складаються тільки з розчинної речовини. Якщо розчинення протікає при постійних концентрації і температурі, то:

$$r = r_0 - \frac{k\tau}{\rho_T} C^n e^{\frac{-E}{RT}}, \quad (2.31)$$

де k – константа швидкості реакції;

r – радіус розчинної частинки;

r_0 – початковий радіус частинки;

ρ_T – густина твердої фази;

n – порядок реакції;

E – енергія активації;

R – універсальна газова стала.

Таким чином, для розглянутої моделі радіус частинки, що розчиняється зменшується в часі за лінійним законом. Час повного розчинення визначається за умови $r = 0$:

$$\tau = \frac{\rho_T r_0}{k C^n e^{\frac{-E}{RT}}} \quad (2.32)$$

В роботах [141, 142] Б.В. Єрофєєв та А.Н. Колмогоров вивели узагальнене кінетичне рівняння, із використанням якого без складання диференціальних рівнянь мажуть бути виведені формули хімічної кінетики гомогенних та гетерогенних реакцій.

Рівняння було отримано із використанням закону діючих мас і в загальному виді було представлено наступним чином:

$$E = 1 - \exp\left(-\int_0^t p d\tau\right) \quad (2.33)$$

де E – доля прореагованої речовини, p – вірогідність того, що молекула, що розглядається прореагує до моменту τ .

Цей вираз представляє із себе узагальнене кінетичне рівняння, при виведенні якого не здійснювалось ніяких припущень, щодо властивостей реагуючої системи. Воно може бути представлене:

$$E = 1 - \exp\left(-k \tau^n\right) \quad (2.34)$$

де $p = k = \text{const}$, n – параметр, що залежить від особливостей процесу.

Рівняння Ерофєєва - Колмогорова часто використовують для обробки експериментальних даних, отриманих при вивченні гетерогенних реакцій. Широко розповсюджена модель для опису кінетичних процесів – модель ядра, що стискається. Основні рівняння моделі різних лімітуючих стадій процесу наступні:

$$X = \alpha t \quad (3.35)$$

$$1 - (1 - X)^{2/3} = \alpha t \quad (3.36)$$

$$1 - (1 - X)^{1/2} = \alpha t \quad (3.37)$$

$$1 - (1 - X)^{1/3} = \alpha t \quad (3.38)$$

$$1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) = \alpha t \quad (3.39)$$

де X – ступінь вилучення, α – коефіцієнт часу, τ – тривалість процесу.

Незважаючи на широке використання, дана модель незавжди адекватно описує кінетику процесу, особливо якщо процес відбувається в перехідній області. Крім того, в роботі [141] показано, що незважаючи на задовільну математичну схожість експериментальних та розрахункових даних, модель може не відображати фізичної картини процесу, яка відбувається, що обмежує її використання.

Відомо модель гомогенного ядра, відповідно до якої тверда частка має гомогенну структуру, а цінний компонент рівномірно розподілений по всьому об'єму. Модель має дві стадії: однією управляє хімічна реакція, другою дифузія. Оскільки реакція на поверхні йде швидше, ніж в об'ємі, з часом на поверхні утворюється інертний шар з двох зон зовнішньої (дифузійної) та внутрішньої (реакційної).

Рівняння моделі:

$$\frac{\theta_v}{\theta_v^0} = 1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) \quad (2.40)$$

де $\theta_v = k_v \cdot C_{A,f} \cdot \tau$; k_v – константа швидкості реакції, (л·моль⁻¹·хв.⁻¹);

θ_v^0 – безрозмірний час для протікання реакції;

$C_{A,f}$ – об'ємна концентрація рідкого реагенту, (моль·л⁻¹).

Приведений вище перелік рівнянь вказує на різноманітність існуючих закономірностей, що використовують для опису процесу вилугування [143]. Для вибору математичної моделі та визначення кінетичних параметрів процесу, результати експериментальних досліджень вилугування золота та срібла з рудного концентрату розчинами, виготовленими на основі плазмохімічно обробленої води, було здійснено за допомоги розробленої авторами програми в середовищі Delphi 7, з використанням вище розглянутих кінетичних рівнянь, що застосовують для опису процесу вилугування.

У програму входять модулі (рис. 2.20, 2.21):

- вибору рівняння розрахунку,
- розрахунку енергії активації,
- кінетичних параметрів відібраного рівняння.

Приведені математичні моделі однаково справедливі стосовно досліджень взаємодії як в системі тверде тіло – газ, так і тверде тіло – рідина [143].

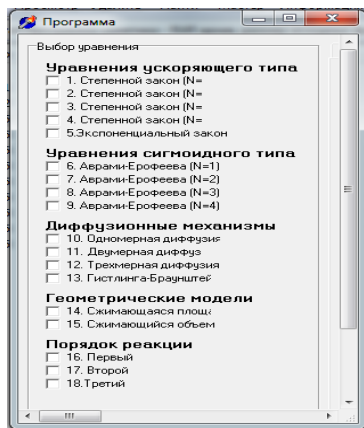


Рисунок 2.20– Головне вікно програми «Модель»

Выбор уравнения расчета			Расчет энергии активации	Расчет кинетики реакции первого порядка	Расчет скорости реакции
	X	время, с	1. Степенной закон (N=1) K=8,73809523809524E-6, R=0,872 2. Степенной закон (N=2) K=7,55408136430029E-6, R=0,776 3. Степенной закон (N=3) K=6,04930542477028E-6, R=0,735		
1	0	0			
2	0,26	3600			
3	0,291	7200			
4	0,332	10800			
5	0,371	14400			
6	0,39	18000			
7	0,413	21600			

Рисунок 2.21 – Діалогове вікно програми «Модель»

Ступеневий закон:

$$k_t = X_A \quad (2.41)$$

$$k_t = X_A^{1/2} \quad (2.42)$$

$$k_t = X_A^{1/3} \quad (2.43)$$

$$k_t = X_A^{2/3} \quad (2.44)$$

Експоненціальний закон:

$$k_t = \ln X_A \quad (2.45)$$

Рівняння сігмоїдного типу:

Аврамі–Ерофєєва–Колмогорова:

$$k_t = -\ln (1-X_A)^{1/2} \quad (2.46)$$

$$k_t = -\ln (1-X_A)^{1/3} \quad (2.47)$$

$$k_t = -\ln (1-X_A)^{1/4} \quad (2.48)$$

$$k_t = -\ln (X_A / 1-X_A) \quad (2.49)$$

Дифузійні механізми:

$$k_t = X_A^2 - \text{одномірна дифузія} \quad (2.50)$$

$$k_t = (1-X_A) \ln(1-X_A) + X_A - \text{двомірна дифузія} \quad (2.51)$$

$$k_t = [1 - (1-X_A)^{1/3}]^2 - \text{тримірна дифузія} \quad (2.52)$$

Рівняння Гінстлінг-Браунштейна

$$k_t = (1-2/3X_A) - (1-X_A)^{2/3} \quad (2.53)$$

Геометричні моделі:

$$k_t = 1 - (1-X_A)^{1/2} - \text{стискувана площа} \quad (2.54)$$

$$k_t = 1 - (1-X_A)^{1/3} - \text{стискуваний об'єм} \quad (2.55)$$

Порядок реакції по відношенню до X_A :

$$k_t = -\ln (1-X_A) \quad (2.56)$$

$$k_t = (1-X_A)^{-1} \quad (2.57)$$

$$k_t = (1-X_A)^{-2} \quad (2.58)$$

де k – константа швидкості, X_A – ступінь вилучення металу. Як критерій вибору оптимальної математичної моделі використовували максимальне значення коефіцієнту кореляції (r) прямої в координатах $f(X_A)$ – τ , де $f(X_A)$ – вид математичної функції, X_A - ступінь розчинення.

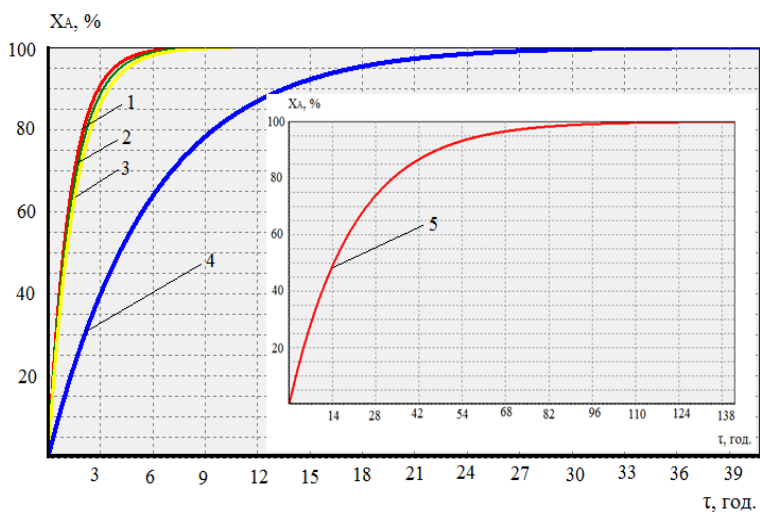
Порівняння кінетичних параметрів, отриманих з використанням програми, запропонованої авторами, та відповідними показниками, визначеними графічним способом, свідчать про адекватність розробленого програмного забезпечення [144].

Виходячи з цього за допомогою програми і вихідних експериментальних даних вилучення золота з рудного концентрату за перші 3 години ціанідного вилуговування розраховано кінетичні криві процесу та прогнозований час максимально повного вилучення золота та срібла при використанні традиційного окисника та із додаванням синтетичного пероксида водню. Результати приведено на рис. 2.22.

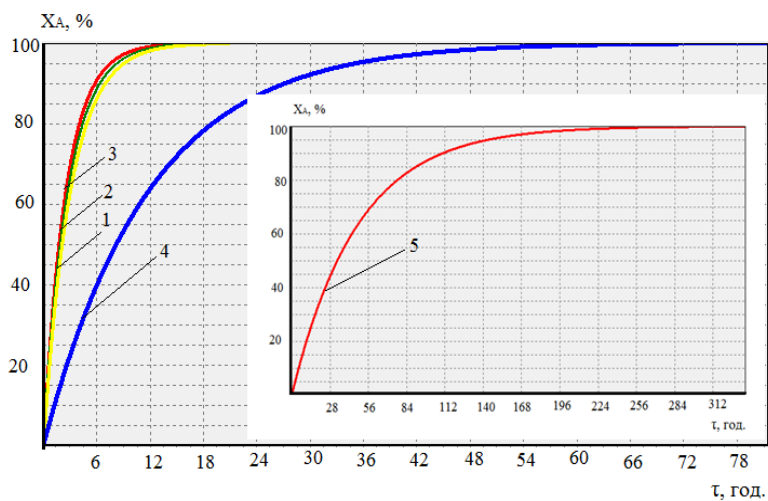
Встановлено, що при вилуговуванні під час традиційних умов (рис. 2.22 крива 5) час необхідний для досягнення ступеня вилучення золота та срібла на рівні 85–95% становить 34–70 год. та 83–138 год., відповідно. Такі часові характеристики є типовими для процесу ціанідного вилуговування, що широко використовується в сьогоdnішній практиці. Здійснення процесу в присутності синтетичного пероксида водню (рис. 2.22 крива 4) дозволяє скоротити загальний час для досягнення відповідного показника вилучення металів 85–95% до 8,3–13,0 та 22,0–33,0 год. Використання ціанідних розчинів, виготовлених на основі плазмохімічно обробленої води, зменшує тривалість вилуговування до 3–11 годин для золота та срібла, відповідно.

Отже, порівняння ступеня вилуговування дорогоцінних металів з рудного концентрату отриманого при використанні ціанідних розчинів, виготовлених на основі плазмохімічно обробленої води, традиційній системі вилуговування та розчинах у випадку використання як окиснювач штучного синтетичного пероксида водню свідчить, що застосування ціанідних розчинів, виготовлених на основі плазмохімічно обробленої води, дозволяє значно інтенсифікувати процес за рахунок зменшення тривалості вилуговування та підвищення ступеня вилучення цільового продукту.

На підставі дослідження впливу основних технологічних параметрів на процес, технологічно доцільними умовами вилуговування дорогоцінних металів з рудного концентрату ціанідними розчинами, виготовленими на основі плазмохімічно обробленої води, слід вважати наступні: концентрація калію ціаніду (KCN) $64,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, калію гідрооксиду (KOH) $6,0 \cdot 10^{-3}$, калію гідрофосфата (K_2HPO_4) $3,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л, швидкості перемішування 64 рад/с, при температурі 335–336 К при співвідношенні $\text{T:P} = 1:5$ [145]. Експериментальні дослідження свідчать, що вилуговування рудного концентрату в зазначений спосіб дозволяє отримати ступінь вилучення золота на рівні 89–90 % за 3 год ціанідного вилуговування.



а)



б)

Рисунок 2.22 – Ступінь вилучення золота (а) та срібла (б) при використанні як окиснювач: 1, 2, 3 – плазмохімічно обробленої води протягом 10, 20 та 30 хв., відповідно; 4 – синтетичного пероксида водню; 5 – повітря при парціальному тиску кисню $P_{O_2}=0,1$ МПа.

Аналіз визначених технологічних параметрів, для досягнення найбільшого ступеня вилучення золота та срібла з рудного концентрату ціанідними розчинами, виготовленими на основі води, підданій дії КНП, свідчить, що переробка упорної мінеральної сировини виключно ціануванням розчинами на основі плазмохімічної води є ефективними. Проте мають місце підвищені витрати ціаніду калію для здійснення процесу, що при достатньо низькій концентрації дорогоцінних металів в сировині може спричинити нерентабельність технології вилучення дорогоцінних металів в цілому.

Таким чином, проблема пошуку методів інтенсифікації ціанідного вилуговування золота та срібла з мінеральної сировини розчинами, виготовленими на основі плазмохімічно обробленої води, наразі є актуальною. Результатами кінетичних досліджень вилуговування рудного золота підтверджено, що процес протікає в кінетичній області. Для відповідних процесів, як відомо, заходи інтенсифікації, на відміну від процесів в дифузійній області, більш різноманітні, наприклад, шляхом підвищення температури та концентрації реагентів, використання активаторів, попередньої активації розчинної речовини, тощо. Проте їх вибір залежить виключно від конкретного виду мінеральної сировини.

РОЗДІЛ 3. ВПЛИВ ПЛАЗМОХІМІЧНО ОБРОБЛЕНОЇ ВОДИ ТА ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ПРИ ПІДГОТОВЦІ ЗОЛОТО- ТА СРІБЛОВІСНОЇ УПОРНОЇ МІНЕРАЛЬНОЇ СИРОВИНИ ДО ВИЛУГОВУВАННЯ

За рахунок бідної упорної та техногенної сировини можливо збільшити мінерально-сировинну базу золота, що може бути досягнуто в результаті збільшення ефективності технології переробки та повноти вилучення цінного компонента. Одним із головних способів підвищення ефективності процесу вилуговування золота з упорної мінеральної сировини є інтенсифікація процесу розкриття упорної матриці хімічними, біологічними та фізичними методами.

Питання інтенсифікації процесу ціанідного одержання золотомісних розчинів з «упорної» мінеральної сировини в даний час досліджується та опрацьовується як вітчизняними, так і закордонними фахівцями хімічної та золотовидобувної промисловості. Розроблені методи відрізняються широким різномаяттям і різними механізмами дії, чим обумовлюється їх неоднакова ефективність при впливі на руди та рудні концентрати окремих родовищ. В свою чергу аналіз причин технологічної упорності руд які містять нанорозмірне золото свідчить про необхідність розробки інноваційних технологій, що включають обов'язкову попередню підготовку сировини до вилуговування з метою розкриття мінеральної матриці для забезпечення доступу до цінного компоненту розчину вилуговування за рахунок формування в кристалах мінералів-носіїв досить розвиненої системи мікротріщин і пор.

Відомі методи інтенсифікації для підвищення ступеня вилуговування упорної мінеральної сировини, як найбільш поширеної, базуються на введенні спеціальних прийомів «активації» на різних стадіях процесу.

Одним з найбільш перспективних способів при переробленні рудних концентратів, на думку спеціалістів галузі, є їх механічне подрібнення перед вилуговуванням, що дозволяє значно збільшити поверхню взаємодії сульфідних мінералів з окиснювачами в розчині [146]. Проте, як відомо, процес подрібнення відноситься до найбільш енергоємних і трудомістких, при якому капітальні і експлуатаційні витрати можуть складати 70% від загально-технологічних. Однак, як свідчить практика золотовидобувних підприємств, більш високий ступінь вилучення дорогоцінних металів при зниженні часу вилуговування, а як наслідок, і зменшення витрат електроенергії, компенсує додаткові витрати механоактивації.

В роботах [147, 148] було показано, що механохімічна активація сульфідних мінералів в присутності реагентів борнілацетату, калію стеарата,

Na_2CO_3 , NaOH , NaCl , NaNO_3 , MnO_2 істотно підвищує їх реакційну здатність та ступінь розкладання мінералів. Механічна активація призводить не тільки до руйнування або окиснення піриту і арсенопіриту, але й підвищує дефектність кристалічної структури в мінералах, що сприяє ймовірності доставки продуктивних розчинів до тонкоасоційованого золота в мінералах. Як реагенти активатори використовують також неіоногенні поверхнево активні речовини (поліспирти та солі жирних кислот) [149]. Разом з тим, застосування вказаних речовин, при об'єктивно зростаючих вимогах до охорони навколишнього середовища, пов'язане з подальшим очищенням подрібненої сировини, що тягне за собою витрати на додаткові технологічні операції, перш за все екологічного характеру. Виконання цих охоронних заходів однозначно буде призводити до збільшення видаткової складової формули прибутку. Альтернативою цьому можуть бути тільки вибір екологічно чистих ресурсів та енергозберігаючих технологій.

Аналіз сучасної літератури показує, що в останні роки широко досліджуються нові нетрадиційні енергетичні методи оброблення упорної сировини перед вилуговуванням: оброблення прискореними електронами, ультразвуком, потужними наносекундними електромагнітними імпульсами, магнітно-імпульсним опроміненням та ін. В табл. 3.1 наведені дані про основні технологічні ефекти, галузі застосування та обмеження, вторинні ефекти, енерговитрати при різних видах енергетичних впливів на мінеральні комплекси та суспензії [150].

В роботі [152] показано, що взаємодія пучка прискорених електронів з твердою поверхнею мінералу призводить до її іонізації, зміщення атомів або утворення вакансій, що в свою чергу, сприяє виникненню або розвитку мікродефектів, і дозволяє збільшити вилучення золота при подальшому ціануванні. Мінералогічні дослідження продуктів подрібнення свинцево-мідно-цинкових руд Зирянівського родовища свідчать, що коефіцієнт розкриття після оброблення прискореними електронами збільшується [153]: для галеніту з 45% до 63%, для сфалериту з 48 до 65%, для халькопіриту з 23 до 36%. Проте до недоліків цього методу відносяться високі капітальні витрати, технічні труднощі впровадження в діючі схеми ціанування і підвищені витрати електроенергії. В результаті застосування методу ультразвукового оброблення виникають дефекти структури та змінюються кристалохімічні властивості поверхневих шарів. Використання ультразвукового оброблення при вилуговуванні золота дозволяє скоротити тривалість вилуговування майже в 2 рази і підвищити вилучення золота на 16%. Однак в гідрометалургійній промисловості ультразвук поки використовується обмежено [154].

Таблиця 3.1 – Нетрадиційні енергетичні методи дезінтеграції мінеральних комплексів

Тип впливу; процеси (операції) переробки; технологічний ефект; вид сировини	Обмеження	Витрати електроенергії, кВт·г/т; автори, рік
Електрохімічна обробка		
Процеси вилуговування; підвищення вилучення Au и Ag на 10 – 25 %; сульфідні руди, що містять дорогоцінні метали	Підвищені витрати електроенергії; уповільнення процесу дезінтеграції за рахунок утворення сульфуру S_0 ; пасивація електродних систем; необхідність поєднання з хімічним впливом для підвищення електропровідності середовища.	50–60 (водне середовище); 20–30 (лужне або кисле середовище); В.А. Чантурія, В.Е. Вигдергауз, Т.В. Чекушина, 1993
Потік прискорених електронів		
Дезінтеграція мінеральних комплексів; підвищення продуктивності циклу подрібнення в 1,5 – 2 рази, вилучення Zn, Cu, Pb при флотації на 5–10 %, вилучення Au и Ag при ціануванні на 25 – 30 %; сульфідні, залізні руди та ін.	Високі капітальні витрати; технологічні труднощі введення в діючі схеми збагачення, підвищені витрати електроенергії, нагрів зразка, зміна поверхневих та об'ємних властивостей зразків.	5–10; Г.Р. Бочкарьов, В.И. Ростовцев, Ю.П. Вейгельт, В.А. Чантурія, В.Е. Вигдергауз, 1983 – 2000
СВЧ-обробка		
Зменшення міцності мінеральних комплексів; зменшення тривалості подрібнення на 20 – 25 %; підвищення вилучення Au на 10 %; золотовмісні полевошпатові руди; піритні концентрати.	Складність реалізації в промислових умовах; нагрів зразка; можливість обробки лише сухих зразків, зміна поверхневих та об'ємних властивостей зразків.	5–7; К.Е. Naque 1999, А.В. Хван, В.И. Соловйов, Г.В. Седельнікова, 2001 – 2004

Продовження табл. 3.1

Електроімпульсні технології		
Електроімпульсна обробка		
Руйнування внаслідок електричного вибуху в об'ємі матеріалу; підвищення ступеня розкриття зростків мінералів; всі види сировини	Високі енерговитрати; обмеження по можливості обробки тонко дисперсної мінеральної сировини перед ціануванням	Енергія в імпульсі 0,5–20 кДж; В.І. Курець, А.Ф. Усов, В.А. Цукерман, 1970 – 2009
Електрогідродинамічний вплив		
Наносекундний пробій води, що містить мінеральні частки; підвищення вилучення Au при ціануванні на 60 – 70 %; золотовмісні хвости	Неконтрольована зміна іонного складу рідкої фази; неможливість обробки сухого або вологого (на 10 – 15 %) матеріалу; крупність матеріалу повинна бути не менше 90 – 100 % класу – 74 мкм	3–5; Ю.А. Котов, Г.А. Месяць, А.Л. Філатов та ін., 2000
Магнітно-імпульсна обробка		
Утворення щілин; залізні кварцити	Використовується переважно для мінералів-ферромагнетиків; низький приріст вилучення золота	Зменшення сумарних енерговитрат на 3–5 кВт·ч/т; С.А. Гончаров та ін., 2000 – 2009
Наносекундні електромагнітні імпульси		
Дезінтеграція та розкриття тонкодисперсних мінеральних комплексів; підвищення вилучення дорогоцінних металів при ціануванні на 10 – 80 %; в операціях збагачення на 5 – 6 %.	Мінімальний розмір мінеральної частки ~100 мкм; необхідність захисної екранізації зони розміщення генератора імпульсів; вологість матеріалу не повинна перевищувати 30 %.	3–4; В.А. Чантурія, Ю.В. Гуляєв, И.Ж. Бунін, В.Д. Лунін та ін., 1997–2008

Внаслідок надвисокочастотного (НВЧ) оброблення відбувається нерівномірний розігрів породи, що містить провідні і напівпровідні мінерали. Останні нагріваються, викликаючи термонапруженість, і при цьому утворюються тріщини на стиках мінеральних зерен. Проведені дослідження по використанню НВЧ поля для розкриття сульфідних мінералів, показали, що обробка пірит-арсенопіритних концентратів в НВЧ полі в різних режимах сприяє дезінтеграції сульфідів і розкриттю золота [155].

При ціануванні золотовмісного концентрату вилучення золота в розчин зросло з 63 до 90%, срібла з 40 до 70%. Вилучення золота вилуговуванням з сульфідно-кварцової руди підвищився з 60 до 92% при НВЧ нагріванні до 300°C [156]. Однак цей метод має свої недоліки: виділення токсичної газової фази, оплавлення матеріалу, закриття тріщин, що утворилися, спікання мінеральних часток, необхідність застосування високо потужних генераторів, можливість обробки тільки сухих продуктів, складність реалізації в промислових умовах та висока енергоємність процесу.

До цієї ж групи енергетичних методів відноситься і магнітно-імпульсна обробка (МІО) «упорних» руд та концентратів. Результатом використання МІО є виникнення тріщини в об'ємі матеріалу, що полегшує проникнення розчинів до дорогоцінних металів в процесі ціанування [157]. Дослідження структури часток арсенопіриту, виділеного з гравітаційного концентрату після МІО обробки, показали, що щілини природного походження виявлялися позбавленими заповнення так само, як і новоутворені тріщини, що мають переривчастий характер. Дослідження з використання МІО в процесі гідрометалургійного перероблення золотовмісних руд і концентратів показали, що попередня енергетична обробка сульфідних концентратів дає можливість підвищити вилучення золота на 7–9%, кварцових руд на 2,5–5,0%.

Незважаючи на значну кількість відомих та нових методів інтенсифікації процесу вилуговування в промисловій практиці вони не використовуються. Застосування нетрадиційних методів стримується в більшості випадків або слабкою вивченістю самого процесу, або відсутністю відповідного технологічного обладнання, а нерідко, пов'язано і з дуже високими капітальними та експлуатаційними витратами, які не окупаються вартістю додатково отриманого золота під час послідовного вилуговування. Для вирішення проблеми забезпечення підготовки важкозбагачуваних руд і техногенної сировини до вилуговування благородних металів вельми перспективними представляються методи окиснення упорних мінералів. При такій підготовці важливим є вибір ефективної системи окиснювачів і комплексоутворювачів, що порушують первинні хімічні зв'язки між атомами золота і мінералоутворюючими атомами, а також, що формують з ним більш стійкі зв'язки порівняно з тими елементами, з якими воно пов'язані спочатку.

Відомі на сьогоднішній день фізико-хімічні параметри, включаючи поверхневоактивні властивості плазмохімічно обробленої води, дають підстави для використання як води, підданої дії КПП, в якості зволожуючого агенту при доподрібненні рудного концентрату, так і безпосередньої обробки пульпи плазмою, з метою «активації» золотовмісних мінералів і подальшої інтенсифікації ціанідного вилугування дорогоцінних металів з рудного концентрату розчинами, виготовленими на основі води, підданої дії КПП.

3.1 Вплив плазмохімічно обробленої води на ефективність механічного подрібнення золотовмісної мінеральної сировини мокрим способом

Відомо, що якість доподрібнення залежать від співвідношення маси матеріалу подрібнення та подрібнювального середовища, а також тривалості процесу [146]. Тому, проведено дослідження впливу вище зазначених параметрів на зміну гранулометричного розподілення рудного концентрату Бобрівського родовища.

Ефективність мокрого способу подрібнення оцінювалася за гранулометричним складом концентрату. Для оцінки впливу плазмохімічно обробленої води на рудний концентрат в процесі подрібнення мокрим способом використовували коефіцієнт ефективності напрацювання готового класу крупності менше ніж 0,01 мм ($K_{\text{ef } 0,01}$), як найбільш технологічного. (Враховуючи можливість сидиментаційного аналізу в якості критерію оцінки ефективності доподрібнення було відібрано фракцію класу менше 0,01 мм).

За даним табл. 3.2 можливо зробити висновок про те, що мінеральна сировина Бобрівського родовища представляє з себе матеріал, що потребує інтенсифікації процесу подрібнення.

В усіх випадках застосування води, обробленої під дією КПП, як зволожуючого агенту при подрібненні рудного концентрату, сприяє більш швидкому зростанню дисперсності часток порівняно зі звичайним мокрим подрібненням [158].

Відтак, використання плазмохімічно обробленої води сприяє підвищенню коефіцієнта ефективності напрацювання класу крупності – 0,01 мм до 0,231–0,825, що на 38,1–61,7% вище, ніж при традиційному мокрому подрібненні ($K_{\text{ef } 0,01}=0,089–0,581$). Проте доцільне технологічне співвідношення мінеральної сировини до водного середовища становить 1:2.

Таблиця 3.2 – Вплив виду зволожуючого середовища та тривалості подрібнення мокрим способом на зміну дисперсності рудного концентрату

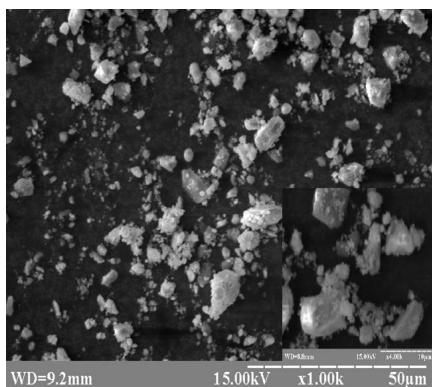
Параметри мокрого доподрібнення			Розмір часток, мм				
Водне середовище	Спів-відношення Т:Р	Час подрібнення, хв.	> 0,25	0,25 – 0,05	0,05– 0,01	< 0,01	K _{еф} 0,01
			Вихід фракції, %				
Рудний концентрат вихідної дисперсності			14,00	29,81	30,02	26,16	–
Технологічна вода	1:1	30	12,8	29,1	25,3	32,8	0,089
		65	9,93	26,17	18,5	45,4	0,261
		135	8,31	21,7	15,9	54,1	0,378
		270	4,1	15,5	14,1	66,3	0,544
Вода оброблена КНП впродовж 10 хв.		30	11,5	27	18,3	43,2	0,231
		65	9,1	13,2	9,5	68,2	0,569
		135	5	10,1	8,3	76,6	0,683
		270	6,1	9,10	30	54,7	0,386
Вода оброблена КНП впродовж 20 хв.		30	11,01	24,8	10,3	53,9	0,375
		65	8,8	11,1	10,5	69,6	0,588
		135	5,5	9,10	8,3	77,1	0,689
		270	6,0	7,4	30,1	56,5	0,411
Вода оброблена КНП впродовж 30 хв.		30	11	22,1	12,3	54,6	0,385
		65	6,94	7,1	12,5	73,5	0,641
		135	4,64	6,9	11,1	77,4	0,693
		270	4,5	6,1	23,1	66,3	0,543
Технологічна вода	1:2	30	10,18	26,91	27,66	35,23	0,122
		65	7,82	23,16	21,07	47,91	0,294
		135	5,81	19,45	17,95	56,77	0,415
		270	2,33	12,76	15,77	69,09	0,581
Вода оброблена КНП впродовж 10 хв..		30	10,1	25,7	10,2	54,0	0,377
		65	7,0	11,4	6,1	75,5	0,668
		135	2,0	8,2	5,8	84,0	0,783
		270	5,7	6,1	26,1	62,1	0,486
Вода оброблена КНП впродовж 20 хв.		30	10,08	23,9	8,96	57,06	0,418
		65	6,8	7,3	5,10	80,8	0,739
		135	1,5	6,1	5,3	87,1	0,825
		270	5,0	5,8	25,3	63,9	0,511
Вода оброблена КНП впродовж 30 хв.		30	10,00	21,90	10,03	58,97	0,444
		65	3,93	3,17	7,03	85,86	0,808
		135	0,64	3,58	7,65	88,11	0,838
		270	4,15	5,32	21,53	68,99	0,580

Здійснення процесу подрібнення рудного концентрату за таких умов протягом 30 хв. дозволяє досягти виходу фракції менше 0,01 мм при використанні технологічної води не більше 35,23 %, а води, обробленої КНП продовж 10, 20 та 30 хв., вихід аналогічної фракції становить за той же термін помелу порядку 54,0; 57,06 та 58,90 %, відповідно. Механоактивація мінеральної сировини протягом 65 хв. при використанні плазмохімічно обробленої води дозволяє отримати 75,5–85,86 % фракції менше 0,01, що в 1,2–1,5 рази перевищує аналогічні значення традиційного мокрого подрібнення за той же період часу. Подальше збільшення часу помелу до 135 хв. у разі використання технологічної води підвищує кількість фракції менше 0,01 мм з вихідної 26,16 до 69,09 %. Проте використання плазмохімічно обробленої води за відповідний проміжок часу дозволяє збільшити цей показник до 84,0–88,11 %. Подрібнення протягом 270 хв. в присутності води, обробленої КНП, призводить до зниження масової частки зазначеної фракції в середньому на 17–19%, що, вірогідно, пов'язане з ефектом агрегації частинок внаслідок різкого зростання їх поверхневої енергії.

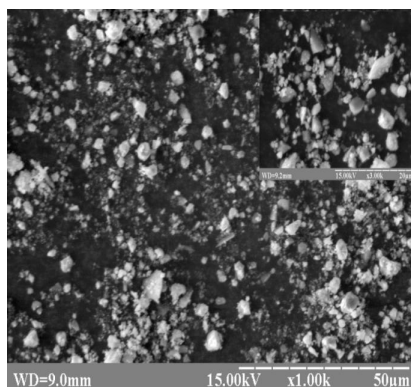
Додатковий аналіз рудних проб дисперсності менше 0,01 мм, отриманих подрібненням протягом 135 хв., за допомогою растрової електронної мікроскопії свідчить, що переважну більшість фракції зразків становлять частки, діаметр яких знаходиться в межах 1 – 30 мкм (рис. 3.1 б), що значно менше ніж превалюючий діаметр часток фракції рудного концентрату, отриманого за традиційного мокрого подрібнення в присутності технологічної води (рис. 3.1 в) та вихідної дисперсності (рис.3.1 а).

Під час подрібнення твердого тіла руйнування кристалічної решітки, як правило, починається в місцях розташування мікродефектів [159]. Збільшення напруги навантаження призводить до розвитку в них додаткових мікротріщин, проте їх ширина часто є недостатньою для повного подолання сил міжмолекулярної взаємодії, і тому подальше зняття навантаження призводить до відновлення первісної структури.

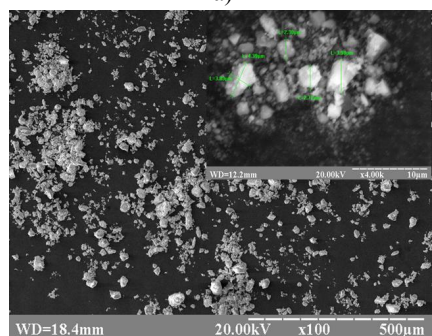
При подрібненні у присутності плазмохімічно обробленої води, очевидно, речовини, що утворені в результаті її обробки плазмою, адсорбуючись на поверхні рудного мінералу, знижують поверхневу енергію і впливають на механічні характеристики останнього, що, у свою чергу, сприяє збільшенню швидкості процесу подрібнення. Крім того, в результаті плазмової обробки води відбувається підвищення її поверхневої активності, що, вірогідно, забезпечує більш активне проникнення такої води в мікротріщини і пори мінералів рудного концентрату, які зазвичай недоступні для структурних складових технологічної води.



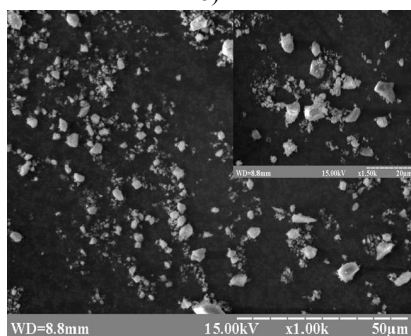
а)



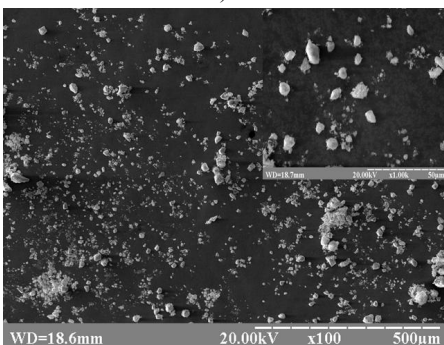
б)



в)



г)



д)

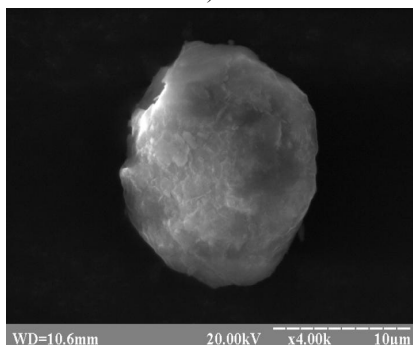


Рисунок 3.1 – Мікрофотографії вихідного рудного концентрату (а), фракції часток менше 0,01 мм після подрібнення протягом 135 хв. при використанні технологічної води (б) та води, обробленої КНП протягом 10 (в), 20 (г), 30 (д) хв.

Проникаючи в зону формування мікротріщин, молекули плазмохімічно обробленої води послаблюють зв'язки між поверхневими елементами кристалічної решітки часток, перешкоджаючи відновленню молекулярної взаємодії, тим самим сприяючи підвищенню ефективності помелу за рахунок збільшення дисперсності в порівнянні з подрібненням у разі використання технологічної води. Оскільки вода, оброблена КНП, містить в своєму складі хімічні сполуки, то слід припустити, що при її використанні в якості зволожуючого агента має місце і часткова механохімічна активація мінералів, що є особливо доречним для сульфідів, які відносяться до важкорозчинного класу неорганічних сполук. Відтак під час такого впливу відбувається підвищення реакційної здатності сульфідів за рахунок підвищення пористості та розкриття упорних мінеральних зерен рудного концентрату порівняно з подрібненням у разі використання технологічної води.

Для підтвердження зазначеної гіпотези проведено дослідження поруватості і морфології поверхні рудоутворюючих мінералів золотомісного концентрату, подрібненого традиційним мокрим способом та використанням води, обробленої КНП впродовж 10–30 хв.

Частки рудного концентрату представляють із себе пористу систему зі складними, неправильної геометричної форми порами різного розміру. Тому для визначення питомої поверхні та поруватості рудного концентрату вихідної дисперсності та подрібненого мокрим способом використовували теорію адсорбції БСТ (Брунауера, Еммета, Теллера), що встановлює залежність між питомою адсорбцією та тиском водяної пари.

Важливою характеристикою тіл є розподіл поверхні пор по радіусах. Існує багато типів пористих систем. В різних зразках окремі пори можуть значно відрізнятися як за формою, так і за розміром. Особливий інтерес у більшості випадках представляє поперечний розмір пор, наприклад, діаметр циліндричних пор. Для рудного концентрату вихідної дисперсності та подрібненого в присутності води, обробленої КНП впродовж 10–30 хв., розраховано значення розміру циліндричних пор та їх середній розмір (табл. 3.3). Як показали дослідження подрібнення в присутності плазмохімічно обробленої води сприяє збільшенню середнього розміру пор з $2,38 \cdot 10^{-7}$ мм до $2,67 - 3,26 \cdot 10^{-7}$ мм завдяки подрібненню шляхом застосування плазмохімічно обробленої води, що на 8,23–24,8% більше порівняно з середнім розміром пор рудного концентрату при механоактивації з технологічною водою ($r = 2,45 \cdot 10^{-7}$ мм). Відомо, що для поруватистих тіл можливо встановити розподіл пор за радіусами [160].

Таблиця 3.3 – Характер зміни розміру пор рудного концентрату залежно від виду водного середовища у разі мокрого подрібнення

Водне середовище	Середній розмір пор $r \cdot 10^7$, мм
Рудний концентрат вихідної дисперсності	2,38
Технологічна вода	2,79
Вода, оброблена КНП впродовж 10 хв.	2,67
Вода, оброблена КНП впродовж 20 хв.	3,20
Вода, оброблена КНП впродовж 30 хв.	3,26

При капілярній конденсації, що використовується для дослідження пористої структури зразків використовують інтегральну та диференційну криві розподілення об'єму пор за радіусами в координатах $V/V_{\max} = f(r)$ та $\Delta V = f(\Delta r)$, відповідно. З використанням адсорбційних даних було побудовано криві відношення загального об'єму пор даного розміру до загального об'єму пор рудного концентрату вихідної дисперсності та подрібненого у випадку використання різних видів зволожуючого середовища за їх радіусами в координатах $V/V_{\max} = f(r)$ та $\Delta V = f(\Delta r)$, відповідно (рис. 3.2). У рудному концентраті вихідної дисперсності переважна більшість пор становить $7,59 \cdot 10^{-6}$ та $10,0 \cdot 10^{-6}$ мм (рис. 3.2 а). При доподрібненні у разі використання магістральної води (рис. 3.2 б) кількість пор таким радіусом $7,59 \cdot 10^{-6}$ та $10,0 \cdot 10^{-6}$ мм майже аналогічна вихідному зразку, однак відмічено відкриття пор розміром $5,22 \cdot 10^{-6}$ мм. Використання в якості зволожуючого агенту води, підданий дії КНП (рис. 3.2 в,г), як і при застосуванні технологічної води в більшій мірі дозволяє підвищити кількість пор розміром меншого радіусу – $2,7 \cdot 10^{-7}$ мм.

Відтак, мокре подрібнення з плазмохімічно обробленою водою впродовж 10–30 хв. сприяє підвищенню останніх на 38,0–50,0% в порівнянні з розміром пор рудного концентрату, механоактивацію якого виконано з використанням в якості водного середовища магістральної води.

В підтвердження даних зміни поруватості рудного концентрату з одночасним збільшенням дисперсності в результаті подрібнення за рахунок використання плазмохімічно обробленої води за допомогою растрової електронної мікроскопії досліджено морфологію поверхні часток рудного концентрату.

На рис. 3.3 представлено електронно-мікроскопічні фотографії поверхні зразків мінералів рудного концентрату вихідної дисперсності та після подрібнення з використанням двох різних водних середовищ.

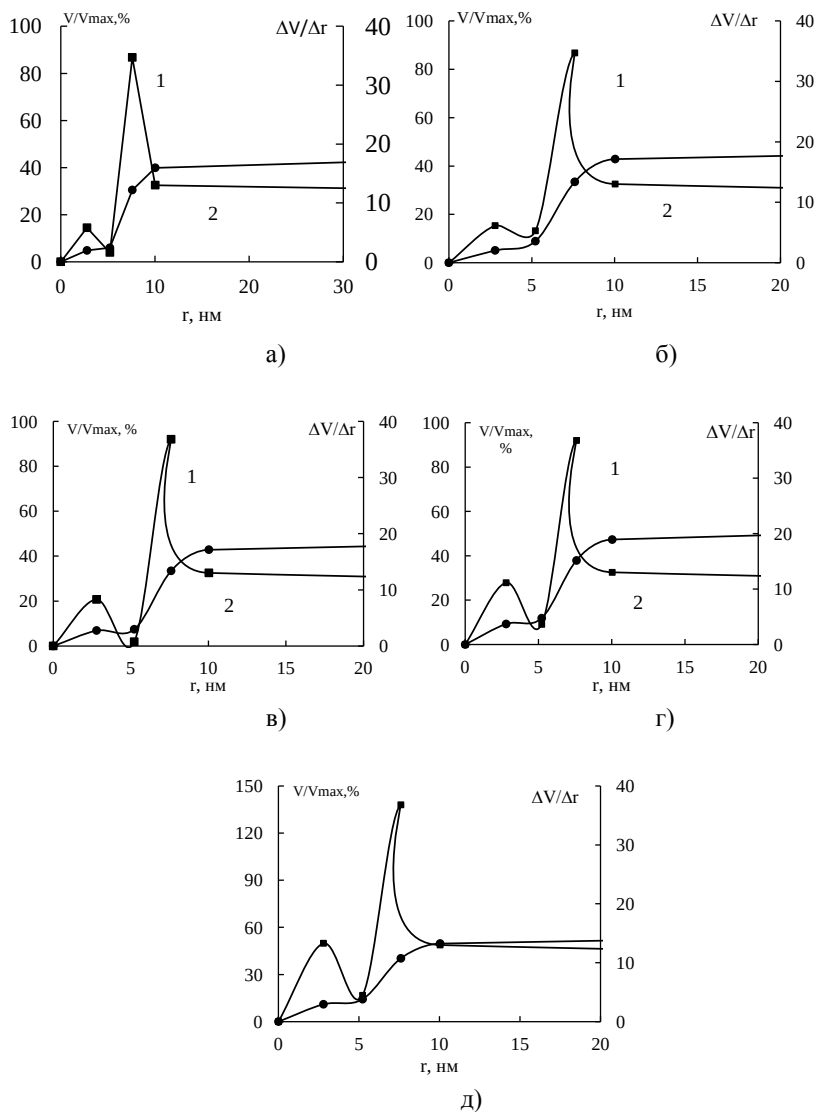
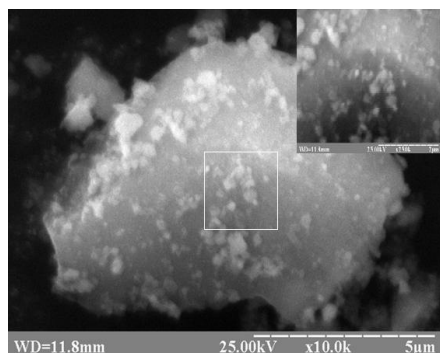
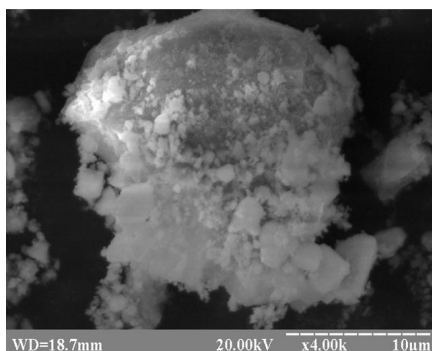


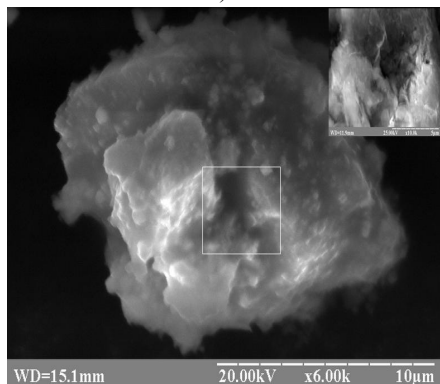
Рисунок 3.2 – Диференційна (1) та інтегральна (2) криві розподілення об'єму пор за радіусами рудного концентрату вихідної дисперсності (а), подрібненого за використання води технологічної (б) та плазмохімічно обробленої впродовж 10 хв. (в), 20 хв. (г), 30 хв. (д).



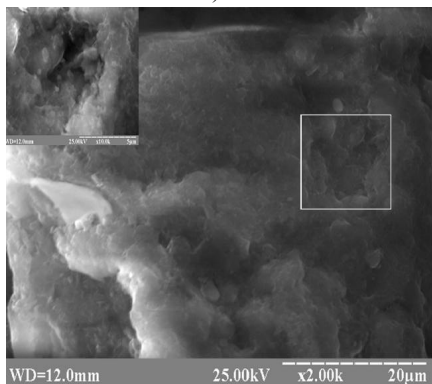
а)



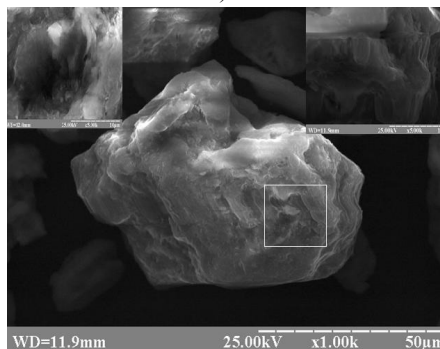
б)



в)



г)



д)

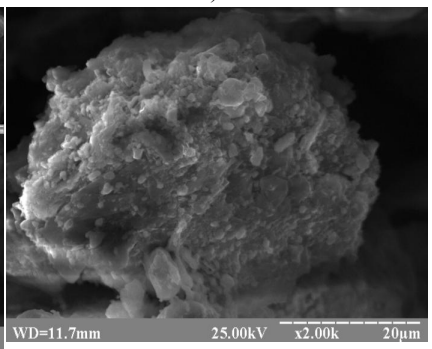


Рисунок 3.3 – Морфологія поверхні частки рудного концентрату вихідного (а) та частки фракції менше 0,01 мм після подрібнення протягом 135 хв. у разі використання технологічної води (б) та води, обробленої КНП впродовж 10 (в), 20 (г), 30 хв (д).

Отже, встановлена ефективність застосування плазмохімічно обробленої води, як зволожуючого агента, при подрібненні рудного концентрату мокрим способом для підвищення реакційної здатності «упорних» мінералів в наслідок збільшення дисперсності та поруватості золотовмісних мінералів.

На сьогоднішній день одним із перспективних напрямків підвищення ефективності подрібнення мінеральної золотовмісної сировини є використання під час помелу екстрактів відходів рослинної сировини. Відомо спосіб вилучення тонкодисперсного золота з золотовмісних руд, що включає подрібнення, доподрібнення, флотацію та ціанування руди з додаванням на стадії доподрібнення борнілацетату в кількості 30–45 г/т, отриманого екстракцією з полині чи з піхвового масла. Використання способу дозволяє підвищити ефективність вилучення золота тонковкрапленого в мінерали; ступінь розкриття зерен мінералів збільшується на 20–25%. Проте лімітуючим фактором у цьому випадку є ступінь екстракції активних речовин з рослинної сировини.

Враховуючи фізико-хімічні та структурні зміни води в результаті обробки КНП, авторами досліджено ефективність її використання в складі спиртових розчинів в якості екстрагента поверхневоактивних речовин відходів рослинної сировини з метою послідууючого застосування при доподрібненні. [161]. Результати досліджень наведено в табл. 3.4.

Для екстракту шроту ріпаку характерні смуги поглинання в області 3000 – 2800 cm^{-1} , що свідчить про присутність міжмолекулярного водневого зв'язку. Також на спектрі присутні характерні смуги поглинання в області 900–690 cm^{-1} , які відносяться до коливань ароматичного заміщення (деформаційні коливання зв'язку C–H, а також деформаційні коливання 1300–1200 cm^{-1} , відповідні спиртовим групам). Це, ймовірно, свідчить про присутність в екстракті ріпаку ксантозину і гуанозину. Смуги поглинання в області 1000–800 cm^{-1} відповідають деформаційним коливанням зв'язку δ ($=\text{CH}_2$). Так само смуги поглинання в області 1750–1600 cm^{-1} відносяться до валентних коливань карбонільної групи кетонів, коливань ароматичного кільця, а також вільних і пов'язаних карбоксильних груп, що свідчить про присутність цих сполук у досліджуваному екстракті і співпадає з даними газової хромато-мас-спектрометрії. Смуту при 1160 cm^{-1} можна віднести до деформаційних коливань спиртових гідроксилів, що підтверджує присутність в екстракті стероїдів, які відносяться до тетрациклічних спиртів. Поглинання (ν (COO $^-$)) карбонових кислот лежить в тій же спектральній області, що і у альдегідів. Проте кислоти в досліджуваному екстракті можна ідентифікувати за більшою інтенсивністю смуги ν C = O (ν ~1500). Крім того, в карбонових кислотах проявляється інтенсивне поглинання ν (O – H) і ν (C–O) в області 1420 – 1200 cm^{-1} .

Таблиця 3.4 – Віднесення смуг поглинання (см^{-1}) в ІЧ-спектрах екстракту шроту ріпаку

Смуги поглинання функціональних груп		Екстракт шроту ріпаку за традиційною технологією 96 год	Екстрагування із використанням води, обробленої КНП		
			24 год	48 год	96 год
$\nu_{\text{ОН}}$ - валентні $\delta_{\text{ОН}}$ - деформаційні	3650-3590 1450-1250	1315,1378,1275пл,1233пл,1229,1158	1245,1307,1328,1390,1296	1160,1292,1240	1376,1436
$\nu_{\text{ОН}}$ - пов'язані Н зв'язком	3550-3200 2700-2500 (широка)	3345	3337,3000пл	3221,3005	3005
$\nu_{\text{C-H}}$ sp^3 $\nu_{\text{ОСНЗ}}$	2975-2810 (сильні)	2922,2930,2986пл,2852	2953,2936,2867	2901,2897	2919,2850
δ C-H sp^3	1470-1430 (середні) 1380-1370 (сильні)	1460,1376	1471	1460,1453	1454,1379
ν_{CHO} (2 смуги)	2900-2820 (слаба) 2775-2700 (слаба)	2852	2867	2900	2852
$\delta(=\text{CH}_2)$ sp^2	1420-1410 995-985 915-905	950, 965пл	964пл, 980 пл	1416	1420, 908
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1620-1680 вузька	1630 пл.	1651пл.	1640пл.	1644пл.
$\nu_{\text{C=O}}$ $\nu(\text{CPh})$ ацени	1750-1600 середня	1742	1756	1720	1709, 1743
$\nu_{\text{C=O}}$	1705-1660	1600, 1637	–	1642	–
$\delta(\text{CH}_2)$	710-720	722	731	712	721
$\nu_{\text{as}}(\text{CO})$ Полуторні	1430-1470	1458	1456	1455	1454
$\nu_{\text{s}}(\text{CO})$ $\nu_{\text{as}}(\text{CC})$	1540-1600	1600	–	–	–

Аналіз отриманих даних свідчить (рис. 3.4), що, екстрагування шроту ріпаку протягом 24 годин ізопропанольом розчином з додаванням плазмохімічно обробленої води призводить до суттєвого розходження кількісного складу в порівнянні із розчином, отриманим традиційною спиртовою екстракцією. Аналіз хроматограми залишку екстракту після використання розчину на основі КНП протягом 48 годин екстрагування свідчить, що в ньому присутня значна кількість сполук, порівняно з компонентним складом спиртового екстракту. Зменшення інтенсивності піків основних компонентів призвело до появи високих піків терпенових вуглеводнів і їх кисневмісних похідних. В розчині екстракту шроту ріпаку виявлено домінування терпенів (ергоста-5,22-дієн-3-ол та стігмастан-3,5-дієн, ситостерол), деяких алкалоїдів та насичених і ненасичених жирних кислот. Склад сполук після 24 і 48 годин екстрагування значно відрізняються один від одного за якісним та кількісним вмістом основних компонентів. Значною відмінністю можна вважати присутність в мінімальній кількості сахарози, ксантозину, гуанозину та майже повну відсутність (вміст менше 0,5%) бузкового альдегіду та кетону. Мало інтенсивна смуга поглинання при 1610 см^{-1} свідчить про наявність в зразку меншої кількості органічних сполук, що містять в молекулі бензольне кільце. Так само менш інтенсивні смуги поглинання в області $1750\text{--}1600\text{ см}^{-1}$, які відносяться до валентних коливань карбонільної групи кетонів та коливань ароматичного кільця, також вказують на ймовірність випаровування кетону 3,5-диметоксиацетофенону та бузкового альдегіду. Менш інтенсивні смуги поглинання в області $900\text{--}690\text{ см}^{-1}$, які відносяться до коливань ароматичного заміщення (деформаційні коливання зв'язку C-H), а також деформаційні коливання $1300\text{--}1200\text{ см}^{-1}$, які відповідають спиртовим групам, дають підстави очікувати, що молекули гуанозина та ксантозина перейшли в летку фазу. Відносна незмінність інтенсивності поглинання ν (O-H) і ν (C-O) в області $1420\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ вказує все ще на значну, але зменшену кількість карбонових кислот в екстракті шроту ріпаку. Смугою при 1160 см^{-1} можна віднести до деформаційних коливань спиртових гідроксидів, що підтверджує ще присутність в екстракті стероїдів та інших терпенів, які відносяться до тетрациклічних спиртів.

В результаті проведених досліджень встановлено, що поверхнево активний водно-спиртовий екстрагент, виготовлений на основі плазмохімічно обробленої води, під час екстракції відходів шроту ріпаку забезпечує високу ступінь вилучення поверхнево активних сполук в розчин. Відтак екстракція комплексним екстрагентом дозволяє підвищити ступінь екстракції ПАВ на 11–20% речовин в порівнянні із використанням традиційного водно спиртового екстрагенту. В розчині містяться більше альдегідів на 11,0–12,0%, глю-

козидів на 7,0–15,0%, насичених та ненасичених жирних кислот на 15,0–17,0%, терпенових сполук на 17,0–12,0%.

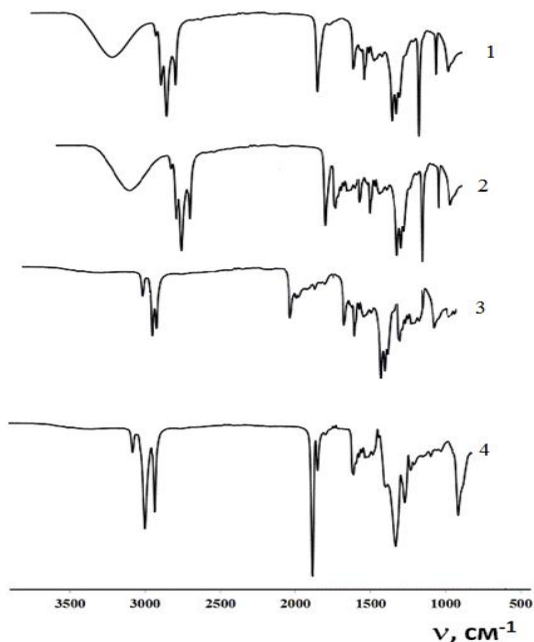


Рисунок 3.4 – ІЧ- спектри екстракту шрота ріпаку:

1 – екстракт, отриманий із використанням водно спиртового екстрагенту; 2 – екстракт, отриманий на основі плазмохімічно обробленої води протягом 24 год; 3 – екстракт, отриманий на основі плазмохімічно обробленої води протягом 48 год; 4 – екстракт, отриманий на основі плазмохімічно обробленої води протягом 96 год.

Досліджено ефективність використання отриманих комплексних екстрагентів при подрібненні золотовмісної мінеральної сировини з метою зменшення тривалості стадії доподрібнення, збільшення ступеня дисперсності та пористості сульфідних мінералів упорного рудного концентрату, з одночасним підвищенням ступеня вилучення тонкодисперсного золота з упорного рудного концентрату при послідовному ціанідному вилуговуванні.

Встановлено, що застосування розчину, отриманого екстракцією шроту ріпаку водно-спиртовим екстрагентом, який виготовлений на основі води обробленої під дією КНП, сприяє зростанню дисперсності частинок на 10–15% швидше за той же період часу, в порівнянні з використанням в якості зволо-

жуючого агенту плазмохімічно обробленої води. У разі використання водно-спиртового розчину на основі плазмохімічно обробленої води при механоактивації рудного концентрату мокрим способом забезпечується більш швидке, порівняно з плазмохімічно обробленою водою, проникнення молекул розчину в мікрощелини і пори золотоутворюючих мінералів рудного концентрату. Проникаючи в зону формування мікротріщин, молекули водно-спиртового екстракту шроту рапсу в більшій мірі послаблюють зв'язки між поверхневими елементами кристалічної решітки часток, перешкоджаючи відновленню молекулярної взаємодії і тим самим сприяють збільшенню пористості та дисперсності матеріалу.

3.2 Вплив подрібнення золото- та срібловмісної мінеральної сировини мокрим способом на інтенсифікацію вилуговування дорогоцінних металів ціанідними розчинами, виготовленими на основі плазмохімічно обробленої води

Підвищення поруватості та дисперсності концентрату є сприятливим фактором для подальшого ціанування, оскільки поліпшуються умови для проникнення ціанідного розчину до розкритих часток золота.

Досліджено вплив попереднього доподрібнення рудного концентрату на ступінь вилучення золота та срібла при послідовному ціанідному вилуговуванні розчинами на основі плазмохімічно обробленої води. Встановлено (табл. 3.5), що при вилуговуванні зразків рудного концентрату, попередньо механоактивованого із застосуванням зволожуючого агента плазмохімічно обробленої води, склад яких більше ніж на 70%, представлений фракцією менше 0,01 мм (135 хв.), спостерігається збільшення ступеня вилуговування золота до 85,6–91,8, що в середньому на 6,6–9,9% вище, ніж при вилуговуванні рудного концентрату, подрібненого з використанням магістральної води; і на 9,7–13,7% вище ніж при вилуговуванні рудного концентрату вихідної дисперсності, відповідно [162]. Для срібла попереднє доподрібнення дозволяє збільшити ступінь вилучення до 36,2–43,1%, що в середньому на 4,2–8,0 % вище, ніж при вилуговуванні рудного концентрату, подрібненого з використанням магістральної води, відповідно. Наведені показники ступеня вилучення золота та срібла отримано при концентрації ціаніда калію в розчині до $3,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Таким чином, попереднє подрібнення рудного концентрату мокрим способом за рахунок використання води, обробленої КНП, дозволяє при послідовному ціануванні знизити концентрацію необхідного калію ціаніду в розчині до $3,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Таблиця 3.5 – Вплив подрібнення вихідної сировини мокрим способом на ступінь вилучення золота та срібла з рудного концентрату при наступному ціанідному вилуговуванні розчинами, виготовленими на основі плазмохімічно обробленої води

Водне середовище	Спів-відношення Т:Р	Час доподрібнення, хв.							
		Ступінь вилучення, %							
		Au				Ag			
		30	65	135	270	30	65	135	270
Технологічна вода	1:1	79,0	79,9	80,0	80,1	31,0	31,5	32,0	33,3
Вода, оброблена КНП впродовж 10 хв.		82,4	83,8	85,6	86,9	32,0	33,0	36,2	36,2
Вода, оброблена КНП впродовж 20 хв.		83,1	86,3	88,6	88,4	33,0	35,4	37,1	36,9
Вода, оброблена КНП впродовж 30 хв.		85,1	86,6	89,7	89,2	35,4	37,5	39,0	39,1
Технологічна вода	1:2	79,5	80,1	81,7	81,9	32,0	33,8	39,1	35,2
Вода, оброблена КНП впродовж 10 хв.		84,0	85,1	87,8	87,3	36,1	37,0	40,5	41,0
Вода, оброблена КНП впродовж 20 хв.		85,6	88,1	89,5	87,8	38,7	40,2	42,0	42,0
Вода, оброблена КНП впродовж 30 хв.		<u>87,0</u> 91,9	<u>89,8</u> 93,7	<u>91,8</u> 94,6	<u>90,3</u> 93,8	41,0	42,1	43,1	43,0
Рудний концентрат вихідної дисперсності		<u>78,1</u> 90,0				<u>38,7</u> 45,1			

Примітка. Умови вилуговування: $C_{(KCN)} = 3,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л, тривалість вилуговування 6 год, $T = 333K$; Значення над рисою – показник ступеня вилучення металів при $C_{(KCN)} = 3,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л з подрібненням, під рисою при $C_{(KCN)} = 6,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л при вилуговуванні концентрату вихідної дисперсності (без подрібнення).

При цьому досягти ступеня вилучення дорогоцінних металів на рівні з показниками, що були отримані при вилугуванні концентрату вихідної дисперсності при $C_{\text{KCN}} = 6,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Встановлено що, попередня механоактивація рудного концентрату в зазначений спосіб сприяє зменшенню дисперсності рудного концентрату і розкриттю «упорних» мінеральних зерен, що дозволяє збільшити ступінь вилучення дорогоцінних металів та майже в 1,5 рази і зменшити кількість необхідного для цього ціаніда калію [163]. Подрібнення рудного концентрату при використанні води, обробленої КНП, замість магістральної також дозволяє за однаковий проміжок часу подрібнення отримати більшу дисперсність мінеральної сировини, підвищену поруватість рудного концентрату та ступінь вилучення дорогоцінних металів з одночасним зниженням необхідної концентрації калію ціаніда в розчині. Але необхідний час механоактивації (135 хв.) є значним і технологічно недоцільним, що в результаті впливає на енергоємність і підвищення кінцевої собівартості продукції. Тому питання підвищення ефективності подрібнення рудних концентратів мокрим способом для рентабельного використання в ціанідній технології є важливим.

Виконано раціональний аналіз знаходження золота у механоактивованому концентраті. Результати наведено на рис. 3.5.

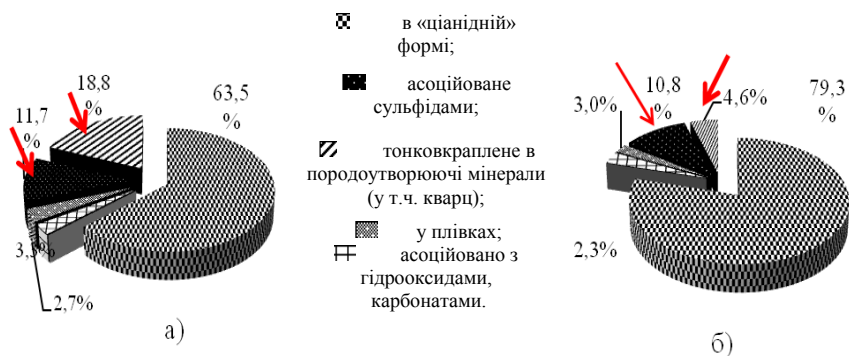


Рисунок 3.5 – Результати раціонального аналізу золота в концентраті вихідної дисперсності (а) та тонкоподрібненому (б).

Раціональний аналіз форми знаходження золота у механоактивованому концентраті, свідчить, що в результаті подрібнення концентрату з використанням плазмохімічно обробленої води найбільш ефективно розкривається золото, пов'язане з кварцом та іншими породоутворюючими мінералами і менш ефективно розкривається золото, зв'язане з сульфідами (піритом).

Це вказує на те, що розмір вкраплень золота в піриті надзвичайно малий і не відбувається його розкриття навіть при тонкому подрібненні концентрату і обумовлює необхідність додаткового його окиснення. Літературні дані свідчать, що для інтенсифікації процесу подрібнення сульфідів ефективним є попередня рудопідготовка окисненням мінеральної сировини за рахунок промивання або замочування розчинами, що містять окисники [164].

3.3 Теоретичне обґрунтування доцільності підготовки золото- та срібловмісної сировини до вилугування плазмохімічно обробленими водними розчинами

Прийнято вважати, що вилугування дисперсного золота з упорної мінеральної сировини визначається як термодинамічною стійкістю мінералів-носіїв золота так і відповідними характеристиками реакцій їх взаємодії з реагентами. В свою чергу хімічна стійкість мінералів визначається величиною енергії металевої решітки, яка залежить від ряду чинників: розміру іонів, атомів, молекул, що входять до складу решітки; виду хімічного зв'язку між ними, типу решітки та ін.. Враховуючи що, в упорній мінеральній сировині сульфідні мінерали пірит і арсенопірит, до складу яких, як правило, входить дисперсне золото, мають щільну упаковку атомів у кристалічній решітці, то відповідно, і значну хімічну термодинамічну стійкість.

Отже для підвищення ефективності вилучення золота з упорної мінеральної сировини необхідно послабити термодинамічну стійкість мінералу-носія дисперсного золота. Останнє досягається за рахунок здійснення глибоких ефективних методів окиснення геоматеріалу, зокрема, збільшення площі контакту (поверхні окиснення) з реагентом вилугування та капілярних каналів, глибини пор, всередині яких знаходиться включення золота, що можливо за рахунок методів глибокого окиснення упорних сульфідних та сульфосольових мінералів перед вилугуванням.

З метою підвищення ефективності процесу вилучення золота для попередньої рудопідготовки упорної золотовмісної сировини застосовуються сильні окисники мінеральної матриці: пероксид водню, озон, атомарний хлор, газоподібний хлор, гіпохлорит натрію; діоксид хлору та ін. Через значну собівартість, різні умови зберігання і використання перераховані хімічні сполуки, як правило, застосовують кожен окремо, в той же час як перспективним напрямком є поєднання різних окислювачів для розкриття сульфідних і сульфосольових мінералів, що містять дисперсне золото.

В зв'язку з чим проблема пошуку комбінованих високоефективних екологічно безпечних окиснювачів для попередньої обробки руд і концентратів є актуальною. Перспективним в цьому плані є використання води, підданої дії контактної нерівноважної плазми. Як свідчать автори в результаті перебігу складного хімічного процесу у воді утворюються реакційно спроможні гідратовані електрони, радикали і частки, які призводять до утворення пероксидних та надпероксидних сполук водню. Дифузія кисню в напрямку до сульфідного мінералу, що підлягає окисненню, пов'язана, насамперед, з дифузією з газової фази в рідину. На границі розподілу газу і рідини є два приграничних шари - газовий і рідинний, які чинять опір переходу газу в розчин. У першому шарі дифузія залежить від різниці концентрацій газу по обидві сторони шару. При дифузії через рідинний приграничний шар визначальним є різниця концентрацій газу на поверхні і у всій масі рідини поза межами приграничного шару. Перехід газу з газової фази в рідку являє собою першу стадію розчинення газу в рідині. Швидкість такого переходу цілком залежить від опору плівки приграничного шару і швидкості дифузії. У разі розчинення кисню, що представляє собою складно розчинний газ, опір визначається рідким пограничним шаром. Отже, основним фактором, що обумовлює підвищення концентрації кисню в розчині, є підвищення концентрації кисню в приграничному шарі газу або його парціального тиску. При розчиненні кисню у воді або пульпі рушійна сила, що викликає дифузію через газовий приграничний шар, пропорційна різниці концентрацій кисню в газовій фазі і на поверхні розподілу:

$$R_{д1} = K_{Г}(P_{Г} - P_{р}) \quad (3.1)$$

де $K_{Г}$ – коефіцієнт дифузії через плівку газу;

$P_{Г}$ – концентрація газу в газовій фазі, або парціальний тиск газу,

ат (1 ат $\sim$ 100 кПа);

$P_{р}$ – концентрація кисню в приграничному шарі газу, або парціальний тиск кисню, ат.;

Сила, що викликає дифузію через рідкий шар, буде дорівнювати:

$$R_{д2} = K_{р}(C_{Г} - C_{р}) \quad (3.2)$$

де $K_{р}$ – коефіцієнт дифузії через рідку приграничну плівку;

$C_{Г}$ – концентрація розчиненого кисню в приграничному шарі рідини, г/см³;

$C_{р}$ – концентрація розчиненого кисню всередині рідкої фази, г/см³.

Якщо рушійні сили дифузії в газовому та рідкому прикордонних шарах рівні, то $R_{д1} = R_{д2}$, або $K_r \cdot (P_r - P_p) = K_p(C_r - C_p)$. Розглянемо умови рівноваги для випадку, коли кисень з повітря поглинається водою при 18°C і загальному тиску в 1 ат. При насиченні води киснем в атмосфері чистого кисню концентрація останнього в розчині дорівнює $4,57 \cdot 10^{-5}$ г/см³. Очевидно, що концентрація кисню в поверхневому шарі може перебувати в межах від $4,57 \cdot 10^{-5}$ г/см³ до 0. У разі загального тиску повітря, рівного 1 ат, парціальний тиск кисню P_r дорівнюватиме 0,2096 ат. Приймаючи умовно $K_r = K_p$, отримуємо $P_p = 0,2096 - (C_r - C_p)$. Так як найбільше значення $(C_r - C_p)$ досягає $4,57 \cdot 10^{-5}$, можна прийняти величину P_r практично рівною P_p . Отже, концентрація газу на поверхні розділу вельми близька до концентрації кисню у всій масі повітря.

Таким чином, вирішальним чинником, що визначає концентрацію кисню в розчині, є тиск, тобто відповідно до закону Генрі ($C_p = k_p$) концентрація кисню в розчині пропорційна його парціальному тиску в навколишній атмосфері. Подальше переміщення кисню, що розчинився в поверхневому шарі рідини, за рахунок конвекційних закономірностей відбувається настільки інтенсивно, що практично його концентрацію можна вважати однорідною у всіх частинах розчину.

Другою умовою, що визначає кінетику розчинення, є дифузія через приграничний шар розчину на межі розподілу мінерал – розчин. Навколо поверхні сульфідного мінералу знаходиться прилеглий до нього шар розчину (товщиною 20–50 мкм) зі зниженою концентрацією окиснювача, що витрачається на окислення. Відповідно до закону Фіка на швидкість дифузії в гетерогенній системі впливають товщина дифузійного шару; концентрація окиснювача в загальній масі розчину; інтенсивність реакції на поверхні розподілу, що визначає падіння концентрації в середині плівки; площа поверхні контакту мінералу з окислювачем і коефіцієнт дифузії, що залежить від температури. Транспортування окислювача з об'єму розчину до поверхні реакції і розчинених продуктів реакції в протилежному напрямку обумовлена градієнтом концентрацій і визначається законами молекулярної дифузії. Швидкість дифузії окислювача описується 1-м законом Фіка [165]:

$$dG/dt = - D \cdot F \cdot dC/dx \quad (3.3)$$

де dG/dt – кількість окислювача, дифундуючого за період часу dt ;

D – коефіцієнт дифузії, що дорівнює кількості окислювача, що проходить через площу поверхні 1 м² в одиницю часу;

P – площа поверхні окислення, м²;

dC/dx – градієнт концентрації.

Знак мінус означає, що дифузія окислювача протікає в напрямку зниження концентрації. На опір дифузії при окисленні впливають наступні фактори: приграничний шар розчину товщиною δ_1 , на границі розподілу твердого рідкого шару, що утворюється в ході хімічної реакції нерозчинної сполуки товщиною δ_2 , капілярні канали і глибокі пори, у середині яких знаходяться частинки мінералу, що вилугується (дисперсне золото). Суцільність екрануючого шару з новоутвореної фази окислених мінералів у процесі вилугування оцінюють за величиною критерію Піллінга-Бедвордса:

$$K_{\text{П-Б}} = V \cdot [(M\tau/\delta_\tau)/(M_0/\delta_0)] \quad (3.4)$$

де V – число молей твердого продукту, що утворюється на 1 моль вихідної речовини (згідно стехіометрії реакції);

M_0 , $M\tau$ – молекулярні маси вихідного і одержуваного речовин, відповідно; δ_0 ; δ_τ – густина вихідної і одержуваної речовин.

Якщо $K_{\text{П-Б}} > 1$, то на поверхні частинок матеріалу, що піддається вилугуванню, утворюється суцільна плівка; при $K_{\text{П-Б}} < 1$ характер плівки не суцільний і дифузійний опір її менш виражений; при $K_{\text{П-Б}} \gg 1$ ймовірно відшарування утворюваного покриття і ослаблення дифузійного опору. Швидкість дифузії з урахуванням опору переносу окислювача можна переписати наступним чином:

$$dG/dt = -D \cdot F \cdot (C_1 - C_2)/\delta, \quad (3.5)$$

де $(C_1 - C_2)$ – різниця концентрацій окислювача (реагенту чи розчинного продукту вилугування);

δ – товщина дифузійного шару.

Аналіз рівнянь (3.4) і (3.5) показує, що коефіцієнт дифузії розчиненого окислювача і, як наслідок, швидкість процесу окислення в гетерогенній системі зменшуються із збільшенням внутрішнього тертя (в'язкості) розчину. Так як окислення сульфідних і сульфосольових мінералів супроводжується утворенням щільного шару низькорозчинного продукту реакції, то лімітуючою стадією процесу є дифузія речовини через цей шар, тобто процес у даному випадку буде протікати у внутрішньодифузійній області (зниження питомої швидкості окислення в міру збільшення його тривалості).

Враховуючи вище зазначене, для підвищення ефективності процесу і збільшення швидкості окислення мінералів необхідно кисень замінити на його активні форми (озон, пероксид водню, радикали, частки та інші окисні агенти).

При обробці води контактною нерівноважною низькотемпературною плазмою в рідині утворюються активні сполуки окислювачів, які завдяки різноманітності форм, сприяють більш активному окисненню поверхні сульфідних мінералів. Підвищена концентрація кисню, в результаті розкладання пероксидних та надпероксидних сполук та його активних форм в пограничному шарі Т-Р фаз дозволяє підвищити ступінь окиснення мінералу за рахунок збільшення поверхні контакту упорних мінералів з реагентом вилуговування і збільшити кількість та розмір мікротріщин і мікропор в геоматеріалі.

Золото, що вилуговується, в упорній сировині знаходиться у вигляді наночасток. Стосовно до розмірних ефектів в хімії наноматеріалів сформульовані два поняття [165]: наночастка і нанореактор; перший з них характеризує розмірний параметр, а другий визначає функцію наночастки. Кластер «демонструє» розмірні ефекти і діє як нанореактор лише при $N < 15$; при $N > 15$ (N - число атомів) кластер поводить себе як реакційна ємність без розмірних аномалій в реакційній здатності. У процесі окислення в геоматеріалі утворюються нано-, мікро- і макропори. Нанопустоти в пористих геоматеріалах можна вважати нанореакторами до тих пір, поки властивості розміщених у них реагентів, їх власні будова і властивості залежать від розміру пустот. Коли цієї залежності немає, порожнечі стають лише нанорозмірними контейнерами, в яких частинки поведуться так, як якби вони знаходились в необмеженому об'ємі. У нанореакторах змінюються механізми і швидкість хімічних перетворень, рК кислот, локальні заряди і їх розподіл, енергія іонізації, спорідненість до електрона і реакційна здатність [165].

Таким чином, на підставі аналізу факторів, що впливають на вилуговування металу, можна зробити висновок: для підвищення ефективності вилучення золота з упорної сировини необхідно послабити термодинамічну стійкість мінералів-носіїв ультрадисперсного золота за рахунок зміни величини убутку енергії Гіббса і збільшення вільної енергії вихідної речовини. Це досягається збільшенням площі контакту (поверхні окислення) з реагентом вилуговування і капілярних каналів, глибини пор, у середині яких знаходяться нановключення золота в наслідок застосування глибоких методів окислення упорних сульфідних і сульфосольових мінералів перед вилуговуванням. У свою чергу, збільшення площі поверхні окислених мінералів можливе в результаті підвищення швидкості дифузії кисню або хлору (окисляє агента) під внутридифузійної області в напрямку до мінерала-«власника» наявністю різниці концентрацій газу по обидві сторони приграничного шару.

3.4 Вплив підготовки мінеральної сировини мокрим способом на інтенсифікацію вилуговування дорогоцінних металів

Враховуючи вищезазначене, для окиснення та зменшення міцності сульфідних мінералів рудного концентрату перед подрібненням запропоновано ввести стадію замочування з використанням води, обробленої КНП.

Отримані результати (табл. 3.6) показали, що замочування рудного концентрату водою, обробленою КНП впродовж 10–30 хв., сприяє інтенсифікації послідувочої стадії подрібнення за рахунок зменшенню часу необхідно для отримання класу крупності менше 0,01 мм на рівні більше 50% об'єму проби. Дослідження технологічно доцільних параметрів здійснення окиснення свідчить, що попереднє замочування рудного концентрату при співвідношенні Т:Р = 1:1 продовж 30–60 хв. дозволяє при наступному подрібненні впродовж 30 хв. отримати вихід фракції крупності – 0,01 мм на рівні 59,3–62,0; 63,7–69,5; 65,6–74,7 % при використанні води, обробленої КНП протягом 10, 20 та 30 хв. відповідно. Отримані значення на 1,0–16,0% переважають аналогічний показник (54,0–58,7%) при подрібненні в присутності плазмохімічно обробленої води без замочування за той же проміжок часу. Доцільними умовами попереднього замочування рудного концентрату плазмохімічно обробленою водою є співвідношення Т:Р = 1:2 впродовж 1 години. За таких умов, подальше подрібнення рудного концентрату впродовж 30 хв. дозволяє отримати вихід фракції менше 0,01 мм на рівні 74,1–82,8%; 79,3–88,3; 80,0–90,1 у разі використання води, обробленої КНП протягом 10, 20 та 30 хв., відповідно. Замочування при співвідношенні Т:Р = 1:3 хоча і дозволяє отримати масовий вихід фракції відповідних розмірів на рівні 76,8–90,0 %, проте такі показники незначно відрізняються від отриманих при співвідношенні Т:Р = 1:2 і тому з економічної точки зору є недоцільними.

Проведено дослідження впливу доподрібнення рудного концентрату мокрим способом з попереднім замочуванням на вилуговування дорогоцінних металів з рудного концентрату ціанідними розчинами, виготовленими на основі плазмохімічно обробленої води. Отримані результати представлено в табл. 3.7 та рис 3.6.

Аналіз даних свідчить, що попереднє замочування рудного концентрату сприяє підвищенню ступеня вилучення дорогоцінних металів при одночасному зниженні необхідної концентрації калію ціаніда. Відтак, вилуговування рудного концентрату, подрібненого без попереднього замочування за концентрації калію ціаніда $3,1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, дозволяє отримати ступінь вилучення золота та срібла на рівні 78,5–83,1 і 32,2–36,3 %, відповідно.

Таблиця 3.6 – Вплив попереднього окиснення рудного концентрату плазмохімічно обробленою водою на зміну дисперсності при наступному подрібненні мокрим способом

Час за-мочу-ван-ня, хв.	Час под-рібнен-ня, хв.	Спів-відно-шення Т:Р	Тривалість обробки води КНП, хв.					
			10		20		30	
			Клас круп-ності менше 0,01мм, %	$K_{\text{эф}}$	Клас круп-ності менше 0,01мм, %	$K_{\text{эф}}$	Клас круп-ності менше 0,01мм, %	$K_{\text{эф}}$
–	30	1:2	54,0	0,37	57,06	0,41	58,97	0,44
30	10	1:1	56,8	0,41	59,7	0,45	61,5	0,47
	20		57,1	0,42	61,3	0,47	63,1	0,50
	30		59,3	0,43	63,7	0,50	65,6	0,53
60	10		57,1	0,42	65,0	0,52	71,0	0,60
	20		61,0	0,47	67,1	0,55	71,9	0,61
	30		62,0	0,48	69,5	0,58	74,7	0,65
30	10	1:2	69,5	0,58	73,0	0,63	75,0	0,66
	20		70,1	0,59	75,8	0,67	78,0	0,70
	30		74,01	0,64	79,0	0,71	80,0	0,72
60	10		78,8	0,71	82,2	0,75	85,1	0,79
	20		81,2	0,74	86,7	0,81	88,5	0,84
	30		82,8	0,76	88,3	0,84	90,1	0,86
30	10	1:3	71,0	0,60	75,3	0,66	76,3	0,67
	20		74,5	0,65	76,2	0,67	77,1	0,68
	30		76,8	0,68	80,6	0,73	82,5	0,76
60	10		79,5	0,72	84,5	0,79	87,0	0,82
	20		82,5	0,76	86,4	0,81	89,2	0,85
	30		84,7	0,79	89,1	0,85	90,0	0,86

Таблиця 3.7 – Вплив попереднього замочування з послідуною механоактивацією рудного концентрату мокрим способом на ступінь вилучення дорогоцінних металів ціанідними розчинами, виготовленими на основі води, обробленої КНП

13	Час допод-рібнення, хв.	Спів-відно-шення Т:Р	Тривалість обробки води КНП, хв.					
			10	20	30	10	20	30
			Ступінь вилучення, %					
			Au			Ag		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
–	30	1:2	<u>84,0</u> 78,5	<u>85,6</u> 80,0	<u>87,0</u> 83,1	<u>36,1</u> 32,2	<u>38,7</u> 33,5	<u>41,0</u> 36,3
30	10	1:1	80,0	83,0	85,0	35,6	36,7	37,8
	20		80,1	83,5	86,0	36,3	37,0	38,3
	30		81,0	84,0	86,8	36,4	37,0	38,9
60	10		82,0	84,1	87,0	37,0	37,7	40,6
	20		83,0	84,5	87,2	37,7	39,0	40,9
	30		83,6	85,0	88,5	38,3	39,7	41,0
30	10	1:2	84,0	86,0	89,4	39,4	40,0	41,1
	20		84,2	86,1	89,7	41,0	41,7	42,0
	30		85,1	88,5	90,1	43,0	43,5	44,4
60	10		88,5	91,0	92,0	44,0	44,0	45,1
	20		89,1	91,1	92,0	44,6	45,0	45,5
	30		90,1	92,4	93,1	45,2	45,5	46,1
30	10	1:3	84,5	86,3	89,9	40,3	41,1	42,0
	20		85,0	86,5	90,0	41,2	42,3	42,5
	30		85,5	89,5	90,5	43,3	43,9	45,1
60	10		89,0	91,1	92,2	44,6	44,7	45,3
	20		89,5	91,2	92,2	45,1	45,5	45,7
	30		90,5	92,7	93,3	45,7	45,9	46,5

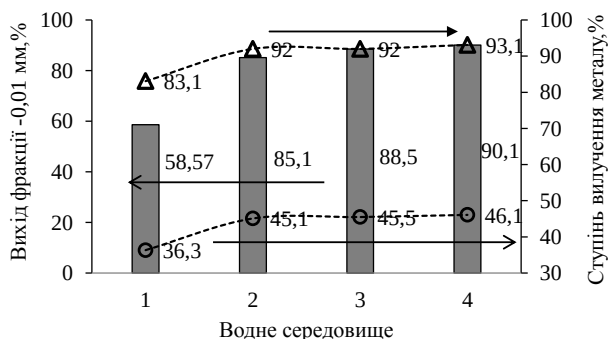


Рисунок 3.6 – Вплив попереднього замочування з послідуною механоактивацією рудного концентрату мокрим способом на ступінь вилучення дорогоцінних металів: Δ – золото; $\circ$ – срібло; 1 – рудний концентрат вихідної дисперсності; 2, 3, 4 – вода, піддана дії КНП, 10, 20, 30 хв., відповідно.

Організація процесу ціанування рудного концентрату, подрібненого з попереднім замочуванням у відповідно ідентичних умовах, сприяє підвищенню ступеня вилучення золота до 80,0–93,3 % та срібла 35,6–46,5%. Найбільш доцільним для досягнення рентабельного ступеня вилучення дорогоцінних металів є вилугування рудного концентрату, подрібненого впродовж 30 хв., з попередньою його підготовкою замочуванням при співвідношенні Т:Р=1:2 і використанні води, обробленої КНП протягом 30 хв. Відповідно отриманим експериментальним даним показники вилугування золота та срібла складають 90,1–93,1 та 45,7–46,1%, що на 6,1–13,1% і 5,1–13,0% вище ніж у разі вилугуванні подрібненого рудного концентрату без попереднього замочування за концентрації калію ціаніду $(3,1\text{--}3,4) \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Останнім часом набуває популярності використання розчинів хлорвмісних окисників, синтезованих нетрадиційними способами, для підготовки упорної мінеральної сировини до вилугування.

В роботі [146], автори для підготовки мінеральної сировини до вилугування застосовують пероксид-гідроксильні комплекси (O_3 , OH^* , Cl^0 , NaClO , HCl , HClO), отримані електрохімічним та фотохімічним способом впливу на розчин. Реакційна суміш, отримана в результаті перебігу реакцій (табл. 3.8) забезпечує інтенсивне окиснення поверхні сульфідних мінералів та органічних (вуглистих) включень, збільшуючи її контактну площу та швидкість наступного біоокиснення.

Таблиця 3.8 – Фізико-хімічна модель процесу двостадійного окиснення упорної мінеральної сировини

Тип руди (мінеральної сировини)	
Сульфідна складна (пірит-арсенідна), техногенна сировина	Сульфідно-вуглиста руда, Техногенна сировина
Спосіб підготовки до вилуговування	
Пероксидна підготовка	Хлоридно-пероксидна підготовка
Фотоелектрохімічне окиснення:	фотоелектрохімічне окиснення:
$\text{O}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{O}_2^* \rightarrow 2\text{O}^*; \text{O}^* + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3; \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_2 (4\text{OH}^*) \quad (1)$	
$\text{H}_2\text{O} + n \text{ OH}^* \rightarrow \text{H}_n\text{O}_n \quad (2)$	
$\text{FeS}_2 + \text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeS}_2 + 3\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2 \uparrow$	$\text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{Cl}_2^* \rightarrow 2 \text{Cl}^* \quad (13)$
$\text{FeS}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}^* \rightarrow \quad (3)$	$\text{Cl}^* + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cl}^* + 2\text{H}^0 \quad (14)$
$\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{S} \quad (4)$	$2\text{Cl}^* + 2\text{H}^0 \rightarrow 2\text{HCl} \quad (15)$
$n\text{FeS}_2 + n \text{ H}_2\text{SO}_4 + n\text{H}_2\text{O}_2^* \rightarrow$	$\text{H}^0 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{H} + 2\text{Cl}^* \quad (16)$
$n \text{ FeSO}_4 + 2n \text{ H}_2\text{O} + n\text{S}^0, \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \quad (5)$	електроліз: (17)
2OH^*	$\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^- \quad (18)$
біоокиснення:	$\text{Na} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{H}^+ \quad (19)$
$4\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}^+ + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{A-fer, A.th}} \quad (6)$	$\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}^0, 2\text{Cl}^0 \rightarrow \text{Cl}_2 (\text{анод})$
$4\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cl}_2 + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \quad (20)$
$4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{A-fer, A.th}} 4\text{Fe}^{3+} + 2 \text{O}_2^{2-}; \quad (7)$	$\text{HCl} + \text{HClO} + 2\text{NaOH} \rightarrow$
$2 \text{O}_2^{2-} + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} \quad (8)$	$\text{NaCl} + \text{NaClO} + 2\text{H}_2\text{O}^*$
$4 \text{ FeSO}_4 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{\text{A-fer, A.th}} \quad (9)$	
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O} \quad (9)$	
$2\text{S}^0 + 3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{A-fer, A.th}} 2\text{H}_2\text{SO}_4 \quad (10)$	
біосинтез	біоокиснення:
$6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2 \quad (11)$	$4\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}^+ + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{A-fer, A.th}} \quad (21)$
Заклучна реакція:	$4\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} + 11 \text{ ккал}$
$4\text{S}^0 + 3\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \cdot \text{O} \quad (12)$	$\text{C}_{35}\text{H}_{95}\text{O}_9\text{NS}_{(\text{TB})} + 0,25\text{O}_{2(\text{r})} + 1,5\text{H}_2$
$\xrightarrow{\text{A-fer, A.th}} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{FeSO}_4$	$\text{O}_{(\text{p})} \rightarrow$
	$\rightarrow \text{C}_{35}\text{H}_{95}\text{O}_{10}\text{NS}(\text{OH})_{(\text{p-p})}^+ \text{H}_{(\text{p-p})}^+ \quad (22)$

Відомо спосіб підготовки упорних золотовмісних руд та концентратів до наступної стадії ціанування методом гідрохлорування, який полягає в окисненні мінералів хімічно активними розчинами хлору, за рахунок чого забезпечується відкриття часток мінералів, що блокують дисперсне золото [167].

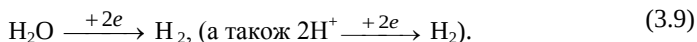
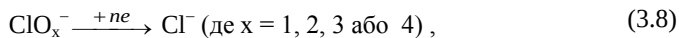
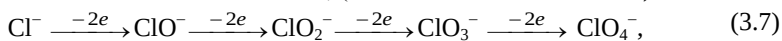
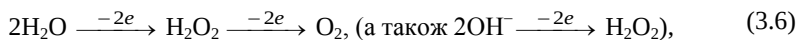
Основними недоліками способу є: тривалість процесу, необхідна для доцільного ступеня окислення мінералів; підвищені матеріальні витрати, пов'язані з витрачанням окислювальних реагентів; низька інтенсивність процесу гідрохлорування.

Використовують спосіб підготовки реагентів та рудної сировини до вилюговування золота з миш'яквмісних сульфідних руд, що включає електроліз розчину хлориду натрію (NaCl) або виготовленої на його основі пульпи. Під час електролізу на аноді утворюється хлор, який частково залишається у вигляді пухирів газу, а частково розчиняється в кислотному середовищі. На катоді паралельно протікає процес відновлення катіонів водню. Крім того, під час електролізу в міжелектродному просторі утворюється гіпохлорит натрію (NaOCl). Молекулярний хлор та гіпохлорит натрію, які утворюються під час електролізу, є реагентами, що активно взаємодіють з сульфідами та арсенопіритом і сприяють окисненню поверхні мінералів [168]. Але низька інтенсивність електролітичного синтезу окислювальних компонентів; непродуктивне виділення газоподібного хлору стримують його впровадження в промисловість.

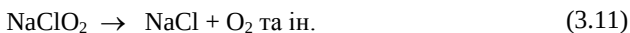
Незважаючи на значну кількість наявних способів підготовки упорної сульфідної матриці до вилюговування, питання їх удосконалення та використання яких би з них якості підготовчої операції перед вилюговуванням сприяло підвищенню ефективності вилучення золота шляхом утворення в кристалах мінералів-носіїв достатньо розвиненої системи мікрощелин (пор) та забезпечувало високу ступень викриття поверхні сульфідних (сульфосольових) мінералів-носіїв дисперсного золота (пірит, арсенопірит), наразі є актуальним.

Одним з перспективних напрямів застосування КНП, з огляду на одержання «активних» хлорвмісних окисників, є плазмохімічна технологія обробка розчинів хлориду натрію [169].

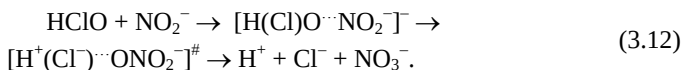
Як відомо, у водних розчинах хлориду натрію можливі хімічні взаємодії визначаються як реакціями окислення молекул води (а також OH⁻ іонів), іонів хлору і проміжних продуктів їх окислення, так і реакціями відновлення тих же молекул води (і іонів H⁺) і продуктів окислення іонів хлору:



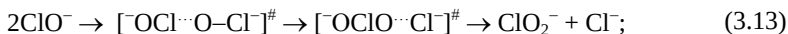
Також для кисневих сполук хлору можливі реакції само-окислення-самовідновлення, відомі як реакції диспропорціонування і розкладання:



У таких реакціях змінюються ступені окислення атомів хлору або кисню, однак механізм таких перетворень не обов'язково пов'язаний з перенесенням електронів, як це має місце при електролізі. Достовірно доведено, що процеси окислення гіпохлоритом протікають не внаслідок перенесення електронів, а зумовлені перенесенням атома кисню, наприклад:



де в дужках показані ймовірні склади перехідних станів (активованих комплексів), а трьома крапками зображено новий зв'язок, утворений при розриві Cl-O зв'язку. Аналогічно процеси диспропорціонування гіпохлоритів, хлоритів і хлоратів можна описати наступними схемами переміщення атомів кисню:



Такі схеми активованих комплексів зумовлені взаємодією між вищими зайнятими і нижчими вільними орбіталями реагуючих частинок. Очевидно, що атоми кисню і хлору в активованому комплексі будуть відчувати значне кулонівське відштовхування, і тому більш вірогідні реакції за участю молекулярних форм реагуючих частинок. Наприклад, реакцію диспропорціонування гіпохлоритів можна представити як послідовність двох стадій: протонізації аніону ClO^- і реакції між HClO і ClO^- :



У такому поданні реакції диспропорціонування її швидкість при постійному значенні рН розчину може описуватися кінетичним рівнянням першого порядку по ClO^- іоном (як для першої, так і для другої стадії реакції). Аналогічні висновки були зроблені авторами [170] і для інших реакцій окислення і відновлення кисневих сполук хлору.

Схема хімічних перетворень процесу та відповідні константи швидкості в плазмохімічному реакторі під дією КНП відповідно має вид:

- а) окиснення води під дією КНП: $\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_1} \text{H}_2\text{O}_2$;
- б) розкладення пероксида водню: $\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{k_2} \text{O}_2$;
- в) окиснення хлорид-іонів під дією КНП: $\text{Cl}^- \xrightarrow{k_3} \text{ClO}^-$;
- г) хімічна реакція: $\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{k_4} \text{ClO}_2^-$;
- д) окиснення гіпохлорит-іонів під дією КНП: $\text{ClO}^- \xrightarrow{k_5} \text{ClO}_2^-$;
- е) відновлення гіпохлорит-іонів: $\text{ClO}^- \xrightarrow{k_6} \text{Cl}^-$;
- є) окиснення хлорит-іонів під дією КНП: $\text{ClO}_2^- \xrightarrow{k_7} \text{ClO}_3^-$;
- ж) відновлення хлорит-іонів: $\text{ClO}_2^- \xrightarrow{k_8} \text{ClO}^-$;
- з) окиснення хлорат-іонів під дією КНП: $\text{ClO}_3^- \xrightarrow{k_9} \text{ClO}_4^-$;
- и) відновлення хлорат-іонів: $\text{ClO}_3^- \xrightarrow{k_{10}} \text{ClO}_2^-$;
- і) відновлення перхлорат-іонів: $\text{ClO}_4^- \xrightarrow{k_{11}} \text{ClO}_3^-$.

Таким чином, з урахуванням вище викладених припущень і згідно закону діючих мас математичну модель процесу в плазмохімічному реакторі авторами представлена у вигляді системи диференціальних рівнянь:

$$\frac{d}{dt} C_A = -k_1 C_A; \quad A - \text{H}_2\text{O} \quad (3.18)$$

$$\frac{d}{dt} C_B = k_1 C_A - k_2 C_B - k_4 C_B C_E; \quad B - \text{H}_2\text{O}_2 \quad (3.19)$$

$$\frac{d}{dt} C_C = k_2 C_B; \quad C - \text{O}_2 \quad (3.20)$$

$$\frac{d}{dt} C_D = k_6 C_E - k_3 C_D; \quad D - \text{Cl}^- \quad (3.21)$$

$$\frac{d}{dt} C_E = k_3 C_D + k_8 C_F - k_6 C_E - k_5 C_E - k_4 C_B C_E; \quad E - \text{ClO}^- \quad (3.22)$$

$$\frac{d}{dt} C_F = k_5 C_E + k_{10} C_G - k_8 C_F - k_7 C_F + k_4 C_B C_E; \quad F - \text{ClO}_2^- \quad (3.23)$$

$$\frac{d}{dt} C_G = k_7 C_F - k_9 C_G - k_{10} C_G + k_{11} C_H; \quad G - \text{ClO}_3^- \quad (3.24)$$

$$\frac{d}{dt} C_H = k_9 C_G - k_{11} C_H; \quad H - \text{ClO}_4^- \quad (3.25)$$

Примітка. В якості граничних умов використовували такі початкові концентрації реагентів: $C_A = 55,6$ моль/л, $C_D = 0,05$ моль/л, $C_B = C_C = C_E = C_F = C_G = C_H = 0$.

В результаті плазмохімічної обробки отриманий розчин містить суміш окиснювачів перекису водню та кисневих сполук хлора з молярними концентраціями (моль/л): $\text{H}_2\text{O}_2 = 1,847 \cdot 10^{-3} - 1,257 \cdot 10^{-6}$, $\text{ClO}^- = 5,588 \cdot 10^{-7} - 8,843 \cdot 10^{-3}$, $\text{ClO}_2^- = 4,148 \cdot 10^{-4} - 4,236 \cdot 10^{-3}$, $\text{ClO}_3^- = 6,953 \cdot 10^{-5} - 2,138 \cdot 10^{-3}$, $\text{ClO}_4^- = 1,743 \cdot 10^{-5} - 5,779 \cdot 10^{-3}$.

На основі представлених даних авторами для підготовки до вилугування мінеральної упорної золотовмісної сировини запропоновано обробку

пульпи, розчином, отриманим в результаті впливу КНП на водну суміш з вмістом NaCl 0,01–0,016 моль/л, впродовж 9–54 хвилин. Встановлено, що в наслідок сукупної дії всіх вище зазначених факторів, забезпечується інтенсивне окислення та «розкриття» поверхні сульфідних мінералів, збільшується їх контактна площа, що при послідуєчій стадії вилуговування сприяє підвищенню ефективності за рахунок інтенсивності процесу та ступеня вилучення золота (в тому числі тонкодисперсного). Отримані дані свідчать, що в результаті впливу розчинів, отриманих під дією КНП, ступінь окиснення сульфідів збільшується на 19,9% (з 44,2 до 64,1 %) – 26,1 % (з 64,1 до 90,2 %), сульфідного сульфур – на 15,9% (з 40,4 до 56,3 %) – 21,9 % (з 63,1 до 85,0 %). Поруватість мінеральної маси після окиснення збільшується на 11–16 %. Ступінь вилучення золота при послідуєчому вилуговуванні зростає на 21,1–27,8%. В промисловості також використовують спосіб вилучення корисних компонентів, який включає насичення розчином попередньо роздроблену руду, відбір, відкачку та отримання продуктивного розчину для подальшої переробки [171]. Недоліком такого способу є тривалість процесу вилуговування, що становить 15–24 год.; низька ефективність оброблювального розчину, внаслідок малої кількості та нестабільності окислювальних компонентів, синтезованих у воді, в результаті її активації плазмою. Авторами [172] розроблено удосконалений спосіб для вилучення дорогоцінних металів з руд та концентратів, використання якого б дозволяло збільшити ступінь вилучення металів при зниженні кількості реагентів та тривалості процесу попередньої обробки, а, як наслідок, – і загальну тривалість вилуговування шляхом використання розчину з більшими окислювальними властивостями. Пропонується в якості середовища, активованого плазмою, для попереднього заливання та/або промивання мінеральної сировини впродовж 15–30 хв. використовують водний розчин хлориду натрію концентрацією 0,017–0,17 моль/л. Внаслідок сукупної присутності окисників, забезпечується інтенсивне окислення поверхні металів «вільних» металів та металів «упорних», що вкраплені у мінерали-носії, що при послідуєчій стадії вилуговування сприяє інтенсифікації та підвищенню ефективності вилучення золота (в тому числі тонкодисперсного).

Таким чином, одним із основних шляхів підвищення ефективності вилуговування золота з упорної сировини є використання комплексних технологій, в основі яких є інтенсифікація процесу розкриття мінеральної матриці з послідуєчим вилуговуванням «активними» розчинами вилуговування. Для кожного типу мінеральної матриці з дисперсним золотом ефективними є варіанти «активаційного» стадійного вилуговування, що базуються на синтезі в розчинах вилуговування активних іон-радикальних кластерів, основу яких складають сполуки кисню, водню та інших елементів.

РОЗДІЛ 4 ВИЛУГОВУВАННЯ МІДНО-ЗОЛОТИХ РУД ТА КОНЦЕНТРАТІВ ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ ПЛАЗМОХІМІЧНО ОБРОБЛЕНОЇ ВОДИ

В даний час проблема переробки золотих руд, що містять мідь, відноситься до числа найбільш актуальних в золотодобувній промисловості. Суть проблеми полягає в тому, що мідь в золотих рудах є одночасно і попутним цінним компонентом і шкідливою домішкою, що ускладнює процес ціанідного вилучення золота.

Виходячи з відносної цінності золота і міді в рудах, ці руди можуть бути розділені на дві основні групи [173, 174]:

- Мідні золотовмісні руди – мідь в яких є головним цінним компонентом, а золото супутнім.

- Золоті мідьвмісні руди, головним цінним компонентом яких є золото, а в ролі супутнього виступає мідь.

Як правило, руди першої категорії переробляються на підприємствах мідної промисловості за традиційною технологією, що включає флотаційне збагачення з подальшою пірометалургійною переробкою одержуваних концентратів (випал, плавка огарків на мідний штейн, конвертування штейну з отриманням чорної міді, електролітичне рафінування міді). Золото і срібло, присутні в мідних концентратах, вилучаються попутно на стадії електролітичного рафінування міді в шлами, що направляються на афінажні заводи. Даний виробничий цикл досить добре відпрацьований як в технологічному, так і в апаратурному відношенні і реалізація його зазвичай не зустрічає особливих проблем. Більш складним є питання раціонального використання другої категорії руд. Це пояснюється двома основними причинами. По-перше, руди даного типу відрізняються великою різноманітністю речовинного складу, що обумовлює можливість використання для їх переробки великої кількості технологічних варіантів. Вибір найбільш оптимального з них для конкретної руди часто представляє складне завдання, що вимагає проведення детальних технологічних досліджень та зроблених на їх основі ретельних техніко-економічних розрахунків. По-друге, в рудах другої категорії, мідь розглядається не тільки як попутний цінний компонент, отримання якого у вигляді відповідних товарних продуктів може бути економічно виправданим, але ще більшою мірою - як шкідлива домішка, що ускладнює процес вилучення золота. Насамперед це стосується ціанування – головної операції гідрометалургійної переробки золоторудної сировини. Відомо, що більшість мінералів міді як сульфідних (халькозин, ковелін, борніт, бляклі руди), так і окислених

(куприт, малахіт, азурит, а також самородна мідь), активно взаємодіють з NaCN, утворюючи розчинні «ціанідні» комплекси.

При цьому на 1 кг міді, присутньої у вихідній руді, витрачається від 2,3 до 3,4 кг / т ціаніду [175]. Тому навіть десяті частки ціанідно-розчинної міді у вихідній сировині, що піддається гідрометалургійній переробці, роблять процес ціанування вельми «напруженим» в економічному відношенні. До сказаного слід додати, що мідь, яка переходить у розчини, ускладнює процес осадження золота з розчинів, у тому числі найбільш поширеними методами: цементацією на цинковий пи́л і сорбцію на активоване вугілля. Крім того, розчинена мідь становить екологічну небезпеку і гранично допустима її концентрація (ГДК) обмежується жорсткими рамками, порівнянними з ГДК на NaCN (0,1 мг/л) [176]. У зв'язку з вищесказаним, переробка золотих руд та концентратів, що містять мідь із застосуванням процесу ціанування представляє складне завдання, від вирішення якої багато в чому залежить можливість залучення їх в промислову експлуатацію. Повною мірою це відноситься і до мідьвмісних продуктів флотаційного та гравітаційного збагачення (концентрати, промпродукти, хвости).

На Міжнародному симпозіумі з переробки золотих руд, що відбувся в Канаді в серпні 2005 р. [177], визнано, що руди даного типу складають одну з головних проблем золотодобувної промисловості 21 століття. Проведений аналіз наявної інформації про застосовування в промисловості методів гідрометалургійної переробки золоторудної сировини, що містить сполуки міді, дозволяє виділити два принципових підходи до вирішення даної проблеми.

1. Виділення міді з руди до ціанування з використанням процесів флоатації або селективного (наприклад, сірчаноокислотного або аміачного) вилуговування мідьвмісних мінералів.

2. Пряме ціанування руди з використанням спеціальних технічних прийомів, що дозволяють знизити до мінімуму негативний вплив міді на показники даного технологічного процесу (ступінь вилучення золота, питома витрата ціаніду, знешкодження стічних вод).

При цьому оцінюється можливість виділення міді в продукти, що представляють товарну цінність або, в крайньому випадку, в малотоксичні сполуки, придатні для складування в хвостосховищах тривалого використання.

Літературні дані свідчать про те, що знизити негативний вплив міді в технології вилучення дорогоцінних металів можливо за рахунок присутності хімічних сполук, що містять аміачну складову. Сутність даного способу (запатентованого Б. Хантом в 1901р.) полягає в обробці золотовмісної сировини розчином ціаніду в суміші з аміаком, присутність якого дозволяє досягти високих показників вилучення золота в розчин при повільному розчиненні міді і, відповідно, при значно менших витратах ціаніду на вилуговування дорого-

цінних металів з вихідної сировини [178]. Даний факт підтверджений технологічними випробуваннями на фабриці Paris в Австралії (1988 р.), а також досвідом роботи ще двох золотодобувних підприємств: «Akjount» в Мавританії (1995 р.) і «Mt. Gibson» в Австралії (1996–1997 рр.). В усіх наведених прикладах при ціануванні різної за складом рудної сировини в присутності аміаку досягнуто помітний ефект нейтралізації міді і зниження витрат ціаніду в гідрометалургійному циклі із забезпеченням досить високого ступеня (на рівні 70–90%) вилучення золота. Тим самим в промислових масштабах продемонстрована «життєздатність» процесу аміачного ціанування руд. Однак реалізація даного процесу пов'язана зі значними труднощами, які перешкоджають більш широкому використанню його в золотодобувній промисловості. Особливо це стосується таких аспектів як оптимізація режимів аміачного ціанування залежно від зміни речового складу руд, що переробляються і рудних концентратів. Крім того, в літературних джерелах майже відсутні відомості про аміачно-ціанідне вилуговування рудних концентратів із застосуванням в якості окисника будь-якого іншого реагенту окрім кисню.

Слід також зазначити, що в досліджуваній сировині Бобриківського родовища серед значної кількості металів-дипресорів, що активно взаємодіють з ціанідом, найбільш реакційно спроможною після заліза є мідь. Каталітична дія заліза в більшій мірі знижена за рахунок використання стабілізуючої речовини (гідрофосфата калію (K_2HPO_4)), що має значну селективність до зал. Відповідно отриманим квантово-хімічними розрахунками використання останньої для нейтралізації міді є малоефективним.

Таким чином є підстави вважати, що присутність в ціанідних розчинах міді викликає зниження швидкості розчинення золота і підвищені витрати ціаніда калію. Як відомо, металева мідь та її сполуки у формі закису, гідрату окису, сульфату та основних карбонатів повно та доволі швидко розчиняються в ціанідних розчинах, що призводить до їх так званої «втоми» останніх. Причина такого явища полягає в накопиченні домішок в робочому середовищі, в результаті чого відбувається зниження розчинної здатності та утворенню пасиваційних плівок на поверхні часток золота, що, як відомо, ускладнюють їх розчинення [179]. Тому доцільним було провести дослідження в напрямку ефективності використання аміачноціанідних розчинів, виготовлених на основі води, підданих дії КНП.

4.1 Закономірності розчинення золота та міді в аміачно-ціанідних розчинах, виготовлених на основі плазмохімічно обробленої води

Розчинення металевого золота та міді у аміачно-ціанідних розчинах, виготовлених на основі плазмохімічно обробленої води, вивчали з використанням методу обертового диску. Результати досліджень показали, що методика обертового диску забезпечує адекватну відтворюваність результатів експериментів та дозволяє встановити фактори, що визначають швидкість реакції, на підставі яких можуть бути зроблені практичні висновки.

Дослідження кінетики розчинення металеві міді (Cu) та золота (Au) в аміачно-ціанідних розчинах, виготовлених на основі плазмохімічно обробленої води, проводили в порівнянні з розчиненням останніх в ціанідному середовищі також з використанням плазмохімічно обробленої води. Залежність швидкості розчинення металеві міді від концентрації ціаніду калію визначали в діапазоні концентрацій $(0,14-2,0) \cdot 10^{-2}$ моль/л, при концентрації гідрооксиду калію $0,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л, швидкості обертання диску 16 рад/с та температурі 298 К. Результати досліджень представлено на рис. 4.1.

Встановлено, що питома швидкість розчинення металічної міді в усіх досліджуваних ціанідних розчинах до концентрації $(8,0-9,0) \cdot 10^{-3}$ моль/л прямо пропорційна концентрації ціаніду калію. Проте в області концентрацій комплексоутворюючого агента $(1,4-8,0) \cdot 10^{-3}$ моль/л швидкість розчинення металеві міді нижче в порівнянні із швидкістю розчинення золота. При концентрації ціаніду калію $(0,9-1,5) \cdot 10^{-2}$ моль/л питома швидкість розчинення металеві міді в 1,3–1,8 разів перевищує таку для золота, а при концентрації вище $(1,5-1,55) \cdot 10^{-2}$ моль/л швидкість розчинення практично не змінюється, в наслідок того, що процес лімітується концентрацією окисника.

Аналогічний комплекс досліджень було виконано щодо визначення кінетики розчинення металевого золота та міді в аміачно-ціанідних розчинах, виготовлених на основі води, підданій дії КНП. Експерименти проводили при наступних умовах: концентрація ціаніду калію (KCN) $5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л та гідрооксиду калію (KOH) $0,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л, (NH_4OH) $0,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л і температурі 298 К (рис. 4.1 б).

Отримані результати свідчать, що закономірність і питома швидкість розчинення металевого золота в аміачно-ціанідних розчинах, виготовлених на основі плазмохімічно обробленої води, аналогічні розчиненню в ціанідних розчинах.

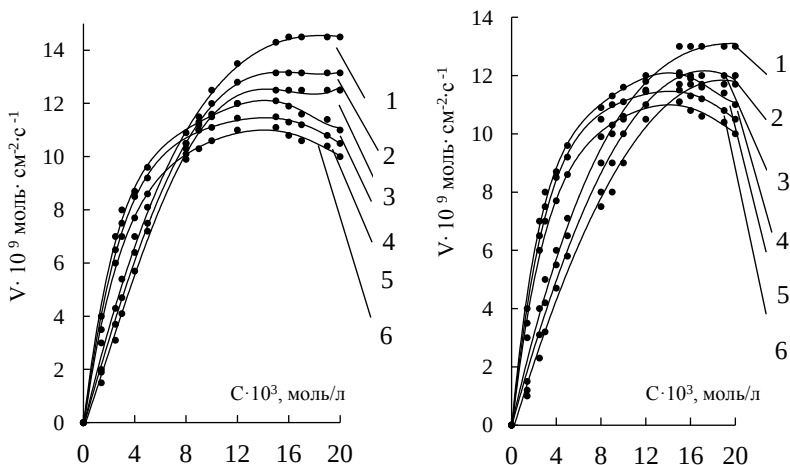


Рисунок 4.1 – Залежність питомої швидкості розчинення металевої міді (1, 2, 3) та золота (4, 5, 6) від концентрації ціаніду калію при використанні у якості окиснювача плазмохімічно обробленої води протягом 10, 20, 30 хв., в ціанідних розчинах (а), в аміачно-ціанідному розчині, відповідно.

Проте питома швидкість розчинення металевої міді у відповідних розчинах, на відміну від ціанідних, в 1,2–1,4 рази нижче при підвищенні концентрації ціаніда калію. Даний факт, вірогідно, обумовлений утворенням наряду з ціанідними розчинами міді ди- і тетраамінних комплексів міді, що характеризуються нижчою розчинністю у порівнянні з ціанідними [180].

Також в аміачно-ціанідних розчинах область концентрацій, в якій швидкість розчинення золота переважає над міддю, більш розширена і складає $(1,2\text{--}1,35) \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Для визначення характеру процесу розчинення металевої міді та золота було досліджено залежність швидкості розчинення металів від частоти обертання диска в інтервалі його обертання (ω) 4,0 – 81,2 рад/с. Вплив гідродинамічного режиму на кінетику розчинення металевої міді та золота визначали в наступних умовах: концентрація калію ціаніду (KCN) $5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л та калію гідроксиду (KOH) $0,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л, (NH_4OH) $0,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л при температурі 298 К (рис. 4.2).

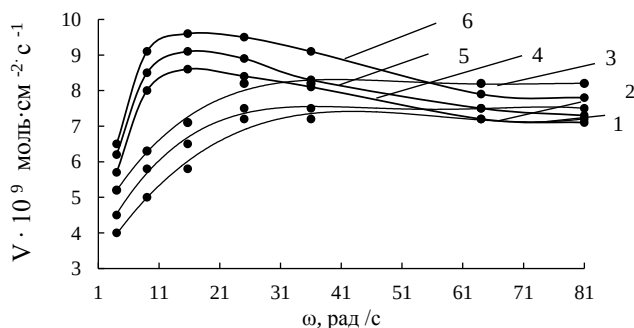


Рисунок 4.2 – Залежність питомої швидкості розчинення металеві міді (1, 2, 3) та золота (4, 5, 6) та від інтенсивності обертання диска в присутності гідрооксиду амонію за умови використання як окиснювача плазмохімічно обробленої води протягом 10–30 хв., відповідно.

Із графіка 4.2 видно, що при розчиненні купруму аміачно-ціанідними розчинами, виготовленими на основі плазмохімічно обробленої води, отримані закономірності, характерні для процесу, що протікають в області перехідної кінетики. Як було показано вище, введення амонію гідроксиду в ціанідний розчин не впливає на швидкість розчинення металевих золота і тому отримана залежність для останньої аналогічна залежності, визначеної за розчинення золота в ціанідних розчинах, виготовлених на основі води, обробленої КНП.

Дослідження залежності питомої швидкості розчинення металевих золота та міді в аміачно-ціанідних розчинах від концентрації амонію гідроксиду проводили при концентрації калію ціаніду (KCN) $5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л та калію гідроксиду (KOH) $0,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л при температурі 298 К. Результати досліджень представлено на рис. 4.3.

Представлені залежності впливу концентрації аміаку на питому швидкість розчинення металевих золота свідчать, що зазначений реагент не приймає безпосередньої участі в реакції розчинення золота і тому швидкість процесу практично не змінюється з підвищенням концентрації NH_4OH . Для металеві міді спостерігається інша закономірність: у разі постійної концентрації калію ціаніду $5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л з підвищенням концентрації амонію гідроксиду швидкість розчинення міді збільшується [181].

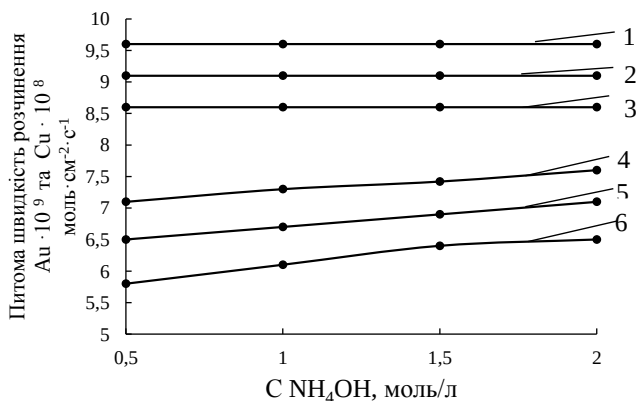


Рисунок 4.3 – Залежність питомої швидкості розчинення металевих золот (1, 2, 3) та купрума (4, 5, 6) від концентрації амонію гідроксиду при використанні у якості окиснювача плазмохімічно обробленої води протягом 10, 20, 30 хв., відповідно.

Очевидно, останній виступає в якості додаткового розчинника металеві міді з утворенням комплексів змішаного складу $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{CN}_2]$ [182]. При цьому слід відзначити, що збільшення швидкості розчинення металеві міді спостерігається при підвищенні молярного співвідношення $\text{NH}_3:\text{CN}$, рівному $5:10:1$, що узгоджується з літературними даними [183]. Визначено кінетичні характеристики розчинення купруму в ціанідних розчинах, виготовлених на основі плазмохімічно обробленої води, методом обертових дисків. Отримані значення уявної енергії активації характерні хімічним процесам в перехідній області.

4.2 Механізм дії аміаковмісних речовин при розчиненні золот та міді в ціанідних розчинах, виготовлених із використанням плазмохімічно обробленої води

Сполуки купруму, що містяться в мінеральній сировині, є причиною утворення комплексних ціанідних сполук. Металева мідь і сполуки міді у формі закису, сульфату та основних карбонатів повно і досить швидко розчиняються в ціанідних розчинах [184]. Прості сульфіді, такі як халькозин Cu_2S і ковелін Cu_2S_2 , а також деякі інші мідні мінерали (борніт, енаргіт) дуже повно (хоча дещо повільніше, ніж окислені мінерали) взаємодіють з ціанід-

ними розчинами і утворюють розчинні сполуки. Хризоколла Cu_8SiO_3 повільно взаємодіє з ціанідними розчинами [185].

Найменше мідь переходить в розчин з халькопіриту CuFeS_2 , причому розчинення останнього, мабуть, починається після попереднього розкладання, що відбувається внаслідок його окислення. Утворення в ціанідних розчинах комплексних аніонів міді складу $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$, $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ і $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ показано в дослідженнях І. М. Плаксіна, Ц. Е. Фішкова і М. Г. Володимирової, [186, 187] на підставі яких в роботі [168] визначені константи нестійкості всіх трьох ціанідних комплексів: $K = 1,0 \cdot 10^{-24}$; $K = 2,6 \cdot 10^{-29}$; $K = 5 \cdot 10^{-31}$. У відповідності до наведених вище констант нестійкості в роботі [189] представлений розрахунок співвідношень мольних часток ціанідних комплексів металів, що змінюють свій склад залежно від концентрації ціаніду.

Розраховані діаграми представлені на рис. 4.4. (Де μ – мольна доля даного аніону від загальної концентрації металу, $p\text{CN}$ – від’ємний логарифм концентрації ціаніду. Умови розрахунку: концентрація купрум 10^{-4} моль/л, $p\text{H} = 11,0$).

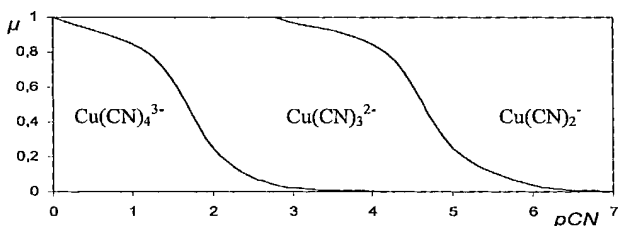
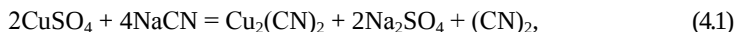


Рисунок 4.4 – Співвідношення мольних долей ціанідних комплексів аніонів міді

З діаграми видно, що в умовах, близьких до режимів ціанування руд (концентрація ціаніду натрію 0,01 – 0,10 моль/л), мідь знаходиться переважно у вигляді $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ і $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$. При дії надлишку ціанідного розчину на сірчанокислу сіль міді відбуваються такі реакції:

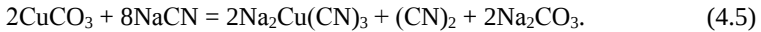
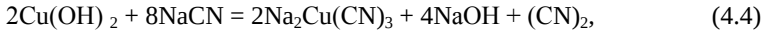


У золотовмісних розчинах при ціануванні зазвичай присутній іон $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$, а в розчинах з низькою концентрацією ціаніду присутній іон нижчої комплексної сполуки $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$. Для реакції 4.3 константа $K = 6,3 \cdot 10^4$, отже концентрації цих двох комплексних іонів рівні між собою при концентрації вільного CN^- близько 10^{-5} г-мол/л.

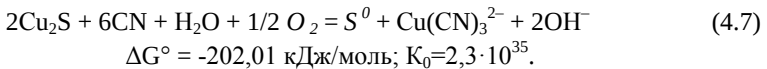
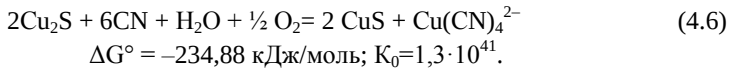


В роботі [190] представлена діаграма Eh-pH системи $\text{Cu-CN-H}_2\text{O}$, в якій показано взаємодію міді та вільного ціаніду (CN^- близько 10^{-3}) на стабільність комплексів. Відповідно до цих даних найбільш поширеним мідно-ціанідним комплексом є $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$. Але необхідно зауважити, що утворення мідно-ціанідного комплексу $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ в основному відбувається в високолуужних розчинах. Таким чином, залежно від концентрації вільного ціаніду і pH розчину усі, або будь-який з наступних комплексів, можуть перебувати в рівновазі: $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$, $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ і $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$.

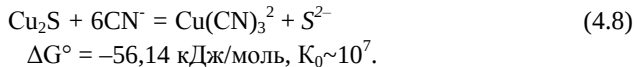
При взаємодії гідрату окису і карбонату міді з розчином лужного ціаніду розчинення відбувається наступним чином [191]:



Характерною особливістю наведених реакцій є те, що в присутності надлишку ціаніду мідь відновлюється до одновалентної, що відбувається за рахунок окислення ціаніду, яке призводить до утворення диціану $(\text{CN})_2$ [192] І.А. Каковский і Ю.М. Поташніков у своїй роботі [193] вивчили механізм взаємодії сульфиду одновалентної міді з водними розчинами лужних ціанідів, згідно з яким відбуваються такі реакції:



За відсутності кисню процес протікає інакше:



Кінетичними дослідженнями підтверджено, що даний процес відбувається в дифузійному режимі, константа швидкості реакції $3,55 \cdot 10^{-7}$ (розрахунок по міді при $T=308 \text{ K}$ и продувці воднем ціанідного розчину) [194].

В результаті активної взаємодії ціанідних розчинів з багатьма мідними мінералами присутність міді в кількості десятих часток відсотку у формі окиснених (і деяких сульфідних) мінералів може зробити нерентабельним про-

цес ціанування, якщо тільки не застосовуються спеціальні методи обробки. Іноді в присутності міді срібло важко піддається вилугуванню ціануванням. Це може бути пов'язано з перебуванням його у складі мінералів: $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Ag}_2\text{S}$ і $\text{Cu}_2\text{S}_3 \cdot \text{Ag}_2\text{S}$. Характерною особливістю мідних мінералів є різке зменшення взаємодії з ціанідними розчинами при зниженні концентрації останніх. На цьому заснована практика ціанування мідистих золотих руд слабкими ціанідними розчинами [194].

Процес хімічного розчинення купрум у аміачних розчинах був вивчений ще наприкінці XIX століття. В результаті досліджень, проведених В.І. Ларіним, Е.Б. Хоботовим та ін. [195], можна зробити висновок про те, що в розчинах, що містять іони міді (II), аміак і іони амонію, відбувається формування різних за природою комплексів, які впливають на кінетику розчинення міді. Як показали дані розрахунку іонних рівноваг, ними є комплекси $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ і $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$. Каталітична активність комплексів проявляється в силу електродонорних властивостей лігандів. Частинками, інгібуючими розчинення міді, є комплекси $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$ та $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})_3]^-$.

При утворенні аміачних комплексів міді (II) деполаризація міді полегшується. Причиною є те, що комплекси $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{2+}$ ($n+m=6$) легко змінюють ступінь окиснення. Дійсно, якщо використати наявні константи стійкості комплексів з аміаком Cu (I): $\lg \kappa_1 = 5,93$; $\lg \kappa_2 = 10,58$ і Cu (II): $\lg \kappa_1 = 5,93$; $\lg \kappa_2 = 10,58$ і Cu (II): $\lg K_1 = 4,24$; $\lg K_2 = 7,83$ [194] та $\lg K_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 2,68$ (згідно $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 0,153$) [196], то можливо розрахувати константи окисно-відновних напівреакцій між комплексами Cu(II) і Cu(I) з різною координацією аміаку, а саме:

	$\lg K$
$\text{Cu}^{2+} + e \leftrightarrow \text{Cu}^+$	2,68
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{NH}_3^-$	- 4,24
$\text{Cu}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)]^+$	5,93
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+} + e \leftrightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)]^+$	4,37
та	
$\text{Cu}^{2+} + e \leftrightarrow \text{Cu}^+$	2,68
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{NH}_3^-$	- 7,83
$\text{Cu}^+ + 2\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$	5,93
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+} + e \leftrightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$	5,43

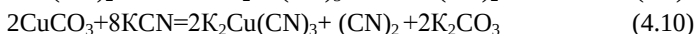
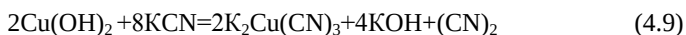
Як і слід було очікувати, константа рівноваги $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ зростає при збільшенні числа молекул аміаку в комплексі і залежить від стійкості комплексів міді обох ступенів окиснення [195]. В роботі [197] наведена діаграма Eh-

pH системи $\text{Cu-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$, в якій наведено взаємодію міді та аміаку. Відповідно до наведених даних діапазон стійкості $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ дуже вузький ($\text{pH} = 8\text{--}12$). При більш високому або низькому значенні pH CuO або $\text{Cu}(\text{OH})_2$ випадає в осад, але при pH менше 10 замість них буде утворюватися малахіт або азурит. Звичайно, точна область pH, де $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ є стійким, – це функція загальної кількості аміаку ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$), при відповідних концентрації купрумів і температурі [198].

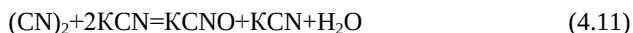
Таким чином, в типовій системі вилугування, де концентрація міді в розчині зростає, а концентрація вільного аміаку зменшується через комплексоутворення і випаровування, можливі переміщення з стабільної області $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ до осадження CuO .

На підставі вище зазначеного, можна сказати, що система $\text{Cu-NH}_3\text{-CN-H}_2\text{O}$ є досить складною в хімічному сенсі, у зв'язку з чим на сьогоднішній день не встановлено єдиний механізм дії аміаку в ціанідній системі. Проте, ґрунтуючись на літературних джерелах [199, 200], можна припустити, що його вплив при вилугуванні золота з руд і концентратів полягає в наступному:

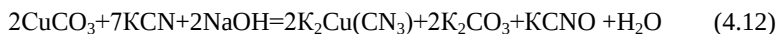
– комплексоутворення Cu^{2+} з аміаком захищає ціанід від окислення з утворенням диціану $(\text{CN})_2$ за реакціями (4.9–4.12), що сприяє зниженню витрати ціаніду;



В роботі [201] запропоновано наступний механізм розкладення диціану:

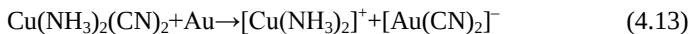


В цьому випадку загальна реакція буде мати наступний вид:



– при взаємодії аміних комплексів Cu^{2+} з аміноціанідними комплексами Cu^+ при низьких концентраціях ціаніду відбувається утворення малорозчинних комплексних сполук складу $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n][\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_4][(\text{NH}_3)_2]$, де $n = 1; 2$, при цьому вміст міді в розчині і витрата ціаніду знижуються;

– аміачні комплекси Cu^{2+} утворюють комплекси з ціанідом складу $(\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_2)$, які при взаємодії з золотом можуть виступати як окиснювачі за реакцією (4.10), так і джерелом ціан-іонів:



Разом з тим, авторами робіт [202] було отримано аміноціаніди міді у вигляді кристалів загальною формулою $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n] [\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_4][(\text{NH}_3)_2]$, (при різному молярному співвідношенні сірчаноокислої міді, ціаніда калію та аміаку) і показано, що вони гідролізуються у водному розчині, розкладаючись з виділенням CuO . При впливі на них окиснювачами, такими як H_2O_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, Br_2 , HNO_3 , відбувається руйнування комплексних сполук: мідь окиснюється до двовалентного стану.

Відповідно до даних, приведених, в роботах [194 – 202], найбільш ймовірним є саме утворення змішаних комплексів $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_2$ в аміачно-ціанідних розчинах, виготовлених на основі плазмохімічно обробленої води.

На підставі стандартних констант стійкості зроблено розрахунок мольних часток ціанідних і аміачних мідних комплексів, що змінюють свій склад залежно від концентрації ціаніду та аміаку [203]. Розраховані діаграми представлені на рис. 4.5, 4.6, де Φ_1 – мольна частка даного аніона від загальної концентрації металу, pCN , pNH_3 – від’ємний логарифм концентрації ціаніду і аміаку. Згідно побудованим графікам визначені комплекси, які переважно знаходяться в інтервалі концентрацій ціаніду калія 0,02–0,15 г/л і аміаку 0,065–0,195 г/л, де мідь присутня у вигляді наступних комплексів: ціанідних $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$, $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$, і аміачних $\text{Cu}(\text{NH}_3)^+$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$.

В роботі [204] виконано розрахунок мольних часток ціанідних і аміачних мідних комплексів, що змінюють свій склад залежно від концентрації ціаніду та аміаку, згідно з яким побудовані графіки та визначено комплекси, які переважно знаходяться в інтервалі концентрацій ціаніду калію та аміаку, застосованих при вилуговуванні благородних металів у гідрометалургійних процесах. Константи стійкості комплексів (K_y), що утворюються, представлені в табл.4.1.

Можна припустити, що в системі $\text{Cu-NH}_3\text{-CN-H}_2\text{O}$ при взаємодії одновалентної міді Cu^+ і ціан-іона CN^- утворюється стійкий комплекс диціаніда міді (I) ($K_y = 24,0$) (табл. 4.1) Застосування гідроксиду амонію в цьому випадку неефективно, так як Cu^+ і NH_3 утворюють менш стійкий комплекс диаміна міді (I). Проте, в результаті реакції між двовалентною міддю Cu^{2+} і CN^- будь-який комплекс тетраціаніда міді (II) буде менш стійкий ($K_y = 0,7$).

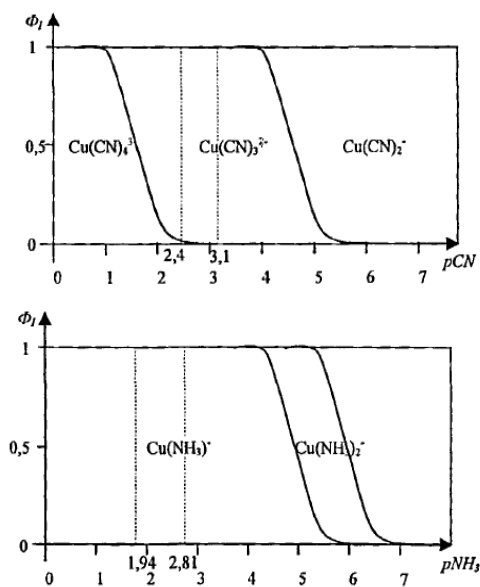


Рисунок 4.5 – Співвідношення мольних долів аніонів Cu I від концентрації ціаніду та аміаку

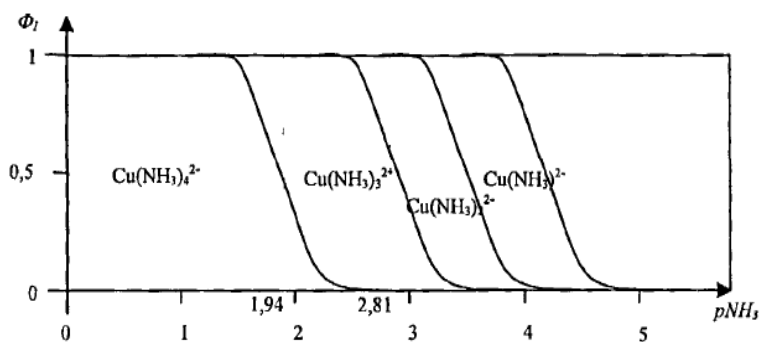


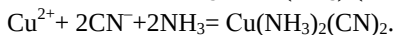
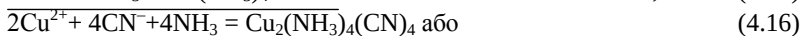
Рисунок 4.6 – Співвідношення мольних долів аніонів Cu II від концентрації аміаку

Таблиця 4.1 – Константи стійкості комплексів системи Cu-NH₃-CN-H₂O

Комплекси	K _{ст}	Комплекси	K _{ст}
Cu(I)		Cu(II)	
Cu(CN) ₂ ⁻	24,0	Cu(NH ₃) ₂ ²⁻	4,13
Cu(CN) ₃ ²⁻	28,6	Cu(NH ₃) ₂ ²⁻	7,61
Cu(CN) ₄ ³⁻	30,6	Cu(NH ₃) ₃ ²⁻	10,48
Cu(NH ₃) ₄ ⁻	5,9	Cu(NH ₃) ₄ ²⁻	12,59
Cu(NH ₃) ₂ ⁻	10,8	Cu(CN) ₄ ^{2-*}	0,70

* – відповідно до [203] ціанідний комплекс [Cu(CN)₄²⁻] має таку ж константу стійкості, які хлоридний комплекс [Cu(Cl)₄²⁻].

Слід припустити, що найбільш вірогідним при розчиненні міді в аміачно-ціанідному розчині буде утворення комплексу Cu(NH₃)₂(CN)₂ відповідно до реакцій (4.14 – 4.16):



Константа рівноваги цієї реакції становить:

$$\lg K_p = \lg k_1 + \lg k_2 \quad (4.17)$$

$$\lg k_p = 8,31$$

Константа рівноваги пов'язана з енергією Гіббса наступним рівнянням [185,186]:

$$\Delta G_p^0 = -2,3R \cdot T \cdot \lg K_p \quad (4.18)$$

де R – універсальна газова постійна (8,31441 Дж/(моль·К);

T – абсолютна температура (298 K);

K_p – константа рівноваги реакції.

Звідси:

$$\Delta G_p^0 = -5,701 - \lg 8,31 = -47,38 \text{ кДж/моль} \quad (4.19)$$

З урахуванням того, що енергія Гіббса реакції є від'ємністю сум енергій продуктів реакцій та вихідних речовин, отримаємо:

$$\Delta G_p^0 = \sum \Delta G_{\text{прод}} - \sum \Delta G_{\text{вих}} \quad (4.20)$$

На основі даних (табл. 4.1) и визначеної ΔG_p^0 реакції (4.16) з рівняння (4.17) отримаємо енергію Гіббса мідно-аміачно-ціанідного комплексу $(\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_2)$:

$$\Delta G_p^0_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_2} = -308,596 \text{ кДж/моль}$$

Враховуючи гіпотезу про можливість змішаного комплексу $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_2]$ виступати при вилуговуванні у якості окиснювача внаслідок його більшої розчинності у високосольових розчинах, ніж кисню, а також в якості джерела ціанід-іонів, то для уточнення механізму його дії в системах вилуговування, виготовлених на основі плазмохімічно обробленої води, розчинення металевого золота і срібла досліджували в наступних реакційних середовищах:

1. $\text{Me} - \text{KCN} - [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_2]$, при концентрації $\text{KCN } 5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $\text{Cu} - (0-8,3 \cdot 10^{-3})$ моль/л, окиснювач – сполуки плазмохімічно обробленої води.

2. $\text{Me} - [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_2]$ (без участі вільного ціаніду), при концентрації $\text{Cu} - (0-8,3 \cdot 10^{-3})$ моль/л, окиснювач - сполуки плазмохімічно обробленої води.

3. $\text{Me} - \text{KCN} - [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_2]$ (без участі окиснювача), при концентрації $\text{KCN} - 5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $\text{Cu} - (0-8,3 \cdot 10^{-3})$ моль/л.

Для утворення необхідної концентрації комплексу використовували концентрований розчин $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_2]$. Результати представлено на рис. 4.7.

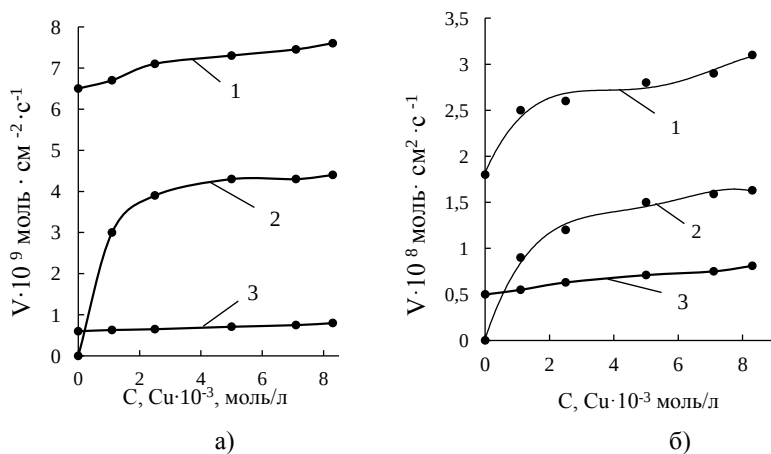


Рисунок 4.7 – Залежність швидкості розчинення металевго золота (а) і срібла (б) від концентрації купруму в амміачноціанідному розчині:
 1 – $\text{Me-KCN-[Cu(NH}_3)_2(\text{CN})_2]$; 2 – $\text{Me-[Cu(NH}_3)_4(\text{CN})_2]$ (без участі вільного ціаніду); 3 – $\text{Me-KCN-[Cu(NH}_3)_2(\text{CN})_2]$ (без участі окиснювача).

Згідно з отриманими даними, найбільша питома швидкість розчинення металевго золота спостерігається при проведенні процесу в плазмохімічно обробленій воді у присутності вільного ціаніду калію і аміачно-ціанідного комплексу міді $[\text{Cu(NH}_3)_2(\text{CN})_2]$ (рис. 4.7, крива 3).

Так при збільшенні концентрації останнього швидкість розчинення золота зростає в 1,2 рази з $6,5 \cdot 10^{-9}$ до $7,6 \cdot 10^{-9}$ моль/см²·с. Отримані дані свідчать на користь гіпотези, що аміачно-ціаністий комплекс $[\text{Cu(NH}_3)_2(\text{CN})_2]$ виконує саме роль додаткового розчинника золота. Підтвердженням такої гіпотези є результати експериментів при розчиненні золота у відповідному середовищі без додаткового введення KCN (рис.4.8, крива 2). Так за відсутності вільного ціаніду з підвищенням концентрації $[\text{Cu(NH}_3)_2(\text{CN})_2]$ питома швидкість розчинення Au істотно зростає і досягає значення $4,4 \cdot 10^{-9}$ моль/см²·с. У розчині при відсутності окисника (крива 3, рис. 4.7) швидкість розчинення золота в ціанідному розчині становить $0,6 \cdot 10^{-9}$ моль/см²·с.

Введення аміачно-ціанідного комплексу міді (до $8,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л за Cu) дозволяє незначно підвищити даний показник до $0,8 \cdot 10^{-9}$ моль/см²·с. Встановлено, що швидкість розчинення металевго золота практично не залежить від концентрації $[\text{Cu(NH}_3)_2(\text{CN})_2]$ і процес, вірогідно, лімітується концентрацією окиснювача. Саме цей факт ще раз підтверджує, що в даному випадку $[\text{Cu(NH}_3)_2(\text{CN})_2]$ є розчинником металевго золота.

Закономірності у випадку розчинення металевго срібла в досліджуван-
них розчинах аналогічні у разі розчинення золота, що описано вище. Збіль-
шення питомої швидкості розчинення металевго срібла до значен-
ня $1,63 \cdot 10^{-8}$ моль/см²·с при відсутності вільного ціаніда калію і незначні змі-
ни аналогічного показника в розчині за відсутністю окисника так само свід-
чать про підтвердження гіпотези, що змішаний комплекс $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_2]$ в
ціанідних системах виступає скоріше як розчинник, ніж як окиснювач. З
огляду на те, що вище проведені експерименти були виконані при кімнатній
температурі, а виходячи з попередніх досліджень вилуговування рекоменду-
ється проводити при більш високих температурних значеннях, доцільним є
дослідження впливу температури на швидкість процес розчинення металевго
золота та срібла аміачно-ціанідним комплексом міді (рис. 4.8) [207].

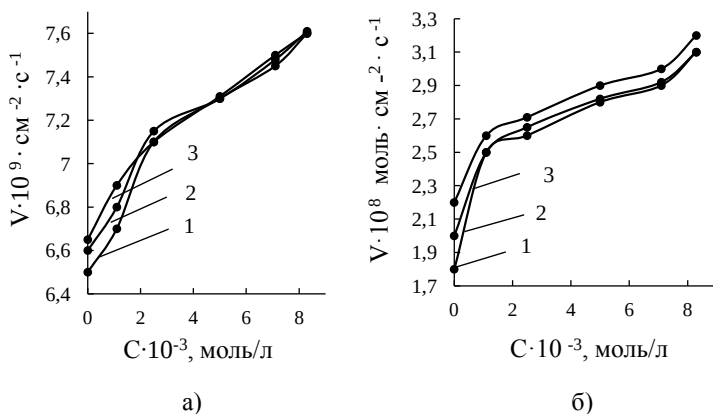


Рисунок 4.8 – Залежність питомої швидкості розчинення металевго золота (а) та срібла (б) від концентрації купруму в аміачно-ціанідному розчині, виготовленому на основі плазмохімічно обробленої води за різних температур, °C: 1–20; 2–40; 3–60.

Аналіз отриманих даних свідчить, що підвищення температури реагу-
ючої системи не значно впливає на швидкість розчинення металів. І якщо в
діапазоні низьких концентрацій міді $(1,1\text{--}2,5) \cdot 10^{-3}$ моль/л в аміачно-
ціанідному розчині, виготовленому на основі води, підданій дії КНП впро-
довж 30 хв., спостерігається незначне збільшення швидкості розчинення ме-
талевго золота з 6,7 до $6,9 \cdot 10^{-9}$ моль/см²·с, то при підвищенні концентрації
міді до $(1,1\text{--}2,5) \cdot 10^{-3}$ моль/л вплив температури на процес розчинення металів
майже відсутній.

В цілому, результати виконаних теоретичних та експериментальних досліджень підтвердили доцільність використання аміачно-ціанідних розчинів при розчиненні металевих зразків золота. Було визначено їх ефективності у разі використання як об'єкту досліджень золотовмісного рудного концентрату.

4.3 Ефективність вилуговування дорогоцінних металів з рудних концентратів аміачно-ціанідними розчинами, виготовленими на основі плазмохімічно обробленої води

Для дослідження впливу гідрооксиду амонію на вилучення дорогоцінних металів розчинами, виготовленими з використанням води, обробленої КНП, вилуговування проводили на паралельних пробах у присутності амонію гідроксиду при різному мольному співвідношенні реагентів та без його додавання. Беручи до уваги, що попередня підготовка концентрату є ефективним засобом інтенсифікації вилуговування, то в якості об'єкту досліджень використовували рудний концентрат, подрібнений з попереднім замочуванням в експериментально встановлених технологічно доцільних умовах. Результати вилуговування дорогоцінних металів з вихідної сировини представлено раніше [188].

Експериментально отримані дані свідчать, що при постійній концентрації калій ціаніду в розчині $5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л і збільшенні мольного співвідношення $\text{CN}:\text{NH}_3$ від 1:1 до 1:3 концентрація золота в розчині зростає і після 6 години ведення процесу ціанування становить в мг/л: 8,88 при $\text{CN}:\text{NH}_3 - 1:1$; 9,53 при $\text{CN}:\text{NH}_3 - 1:2$; 9,97 при $\text{CN}:\text{NH}_3 - 1:3$, що становить від 44,8 до 50,3% і на 7,0 – 17,0% більше, порівняно з аналогічним показником при відсутності добавки амонію гідроксиду в розчині, виготовленому на основі плазмохімічно обробленої води (табл. 4.2).

У разі підвищення співвідношення $\text{CN}:\text{NH}_3$ від 1:1 до 1:3 і постійній концентрації калію ціаніду $7,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л кількість розчиненого золота збільшується і складає в мг/л: 11,26 при $\text{CN}:\text{NH}_3 - 1:1$; 12,67 при $\text{CN}:\text{NH}_3 - 1:3$. Підвищення кількості ціаніду в активованому розчині до $23,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л при варіюванні співвідношення $\text{CN}:\text{NH}_3$ в діапазоні від 1:1 до 1:3 сприяє збільшенню концентрації золота в розчині з 14,13 до 16,18 мг/л і ступінь вилучення становить 71,3 – 81,6%, відповідно.

Таблиця 4.2 – Вплив попередньої підготовки мінеральної сировини та введення аміаковмісних сполук на ступінь вилучення золота та срібла ціанідними розчинами, виготовленими на основі води, обробленої КНП

Концент- рація KCN 10 ⁻³ , моль/л	Молярне співвід- но-шення CN:NH ₃	Концентрація металу в розчині, мг/л			Ступінь вилучення Me в розчин за 6 год, %
		Тривалість вилуговування, год			
		2	4	6	
Au					
5,0	1:0	4,39	7,11	8,24	41,6
	1:1	4,43	7,99	8,88	44,8
	1:2	5,68	8,78	9,53	48,1
	1:3	5,99	9,01	9,97	50,3
7,6	1:0	6,54	8,36	10,19	50,4
	1:1	7,69	10,10	11,26	56,8
	1:2	9,12	11,10	12,21	61,6
	1:3	9,89	11,68	12,67	63,9
15,0	1:0	8,77	9,98	11,75	59,3
	1:1	9,56	11,12	13,02	65,7
	1:2	11,36	13,39	14,19	71,6
	1:3	12,74	15,06	15,48	78,1
23,0	1:0	9,01	10,54	12,90	65,1
	1:1	10,12	13,89	14,13	71,3
	1:2	11,57	14,02	14,79	74,6
	1:3	13,54	15,89	16,18	81,6
31,0	1:0	11,01	13,20	15,54	80,4
	1:1	13,13	15,07	16,08	81,1
	1:2	15,07	16,98	17,66	97,1
	1:3	16,05	17,58	18,81	98,9
Ag					
5,0	1:0	2,6	4,8	5,2	23,4
	1:1	2,9	5,1	5,4	23,6
	1:2	3,7	5,1	5,5	23,7
	1:3	4,0	5,2	5,9	24,7
7,6	1:0	3,1	4,9	6,2	25,7
	1:1	3,7	5,7	6,5	28,0
	1:2	4,1	5,7	6,9	31,0
	1:3	5,4	6,2	7,1	34,3
15,0	1:0	3,5	4,1	7,0	35,0
	1:1	3,9	4,3	7,5	36,3
	1:2	4,6	5,4	7,8	37,7
	1:3	4,6	5,7	7,97	37,8

Продовження табл. 4.2

23,0	1:0	3,9	4,7	8,7	38,0
	1:1	4,5	5,5	9,0	39,1
	1:2	4,8	6,7	9,0	39,1
	1:3	5,2	7,2	9,1	40,2
31,0	1:0	5,5	9,1	10,07	46,1
	1:1	9,9	10,3	11,05	46,5
	1:2	10,6	10,4	11,8	47,0
	1:3	10,6	11,7	11,97	47,1

При подальшому збільшенні концентрації KCN до $31,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л і підвищенні співвідношення $\text{CN}:\text{NH}_3$ від 1:1 до 1:3, тенденція зростання ступеня вилучення золота (Au) зберігається. Через 6 годин ведення процесу ціанування рудного концентрату концентрація Au становить в мг/л: 18,81 (94,9%) при співвідношенні $\text{CN}:\text{NH}_3 - 1:3$.

Присутність добавки амонію гідроксиду при вилугуванні срібла в ціанідних розчинах, виготовлених на основі плазмохімічно обробленої води, не дає бажаного ефекту. Відтак, ступінь вилучення срібла при додаванні гідрооксиду амонію складає 23,6 – 46,5%, що на 2 – 3% більше відповідного показника при вилугуванні рудного концентрату без введення аміаковмісної сполуки. Слід зазначити, що відмінності в ступені ефективності дії відповідних речовин при використанні в якості об'єкту досліджень металевого та рудного срібла, вірогідно, пов'язано з більш складною формою знаходження останнього в рудному концентраті.

Поведінка міді в ціанідних розчинах, виготовлених на основі плазмохімічно обробленої води, в присутності добавки амонію гідроксиду має іншу закономірність і динаміку розчинення. Згідно з отриманими даними (рис. 4.9) при підвищенні співвідношення $\text{CN}:\text{NH}_3$ в розчині, виготовленому при використанні води, підданій дії КНП, кількість міді, що перейшла в розчин, знижується.

Так, при концентрації KCN $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л і зміні мольного співвідношення $\text{CN}:\text{NH}_3$ з 1:1 до 1:3 концентрація міді в розчині, зменшується і після 6 години процесу ціанування становить в мг/л: 190,3 при $\text{CN}:\text{NH}_3 - 1:1$; 150,2 при $\text{CN}:\text{NH}_3 - 1:2$; 120,5 при $\text{CN}:\text{NH}_3 - 1:3$, що на 25–36% менше в порівнянні з аналогічним показником при відсутності добавки гідрооксида амонію.

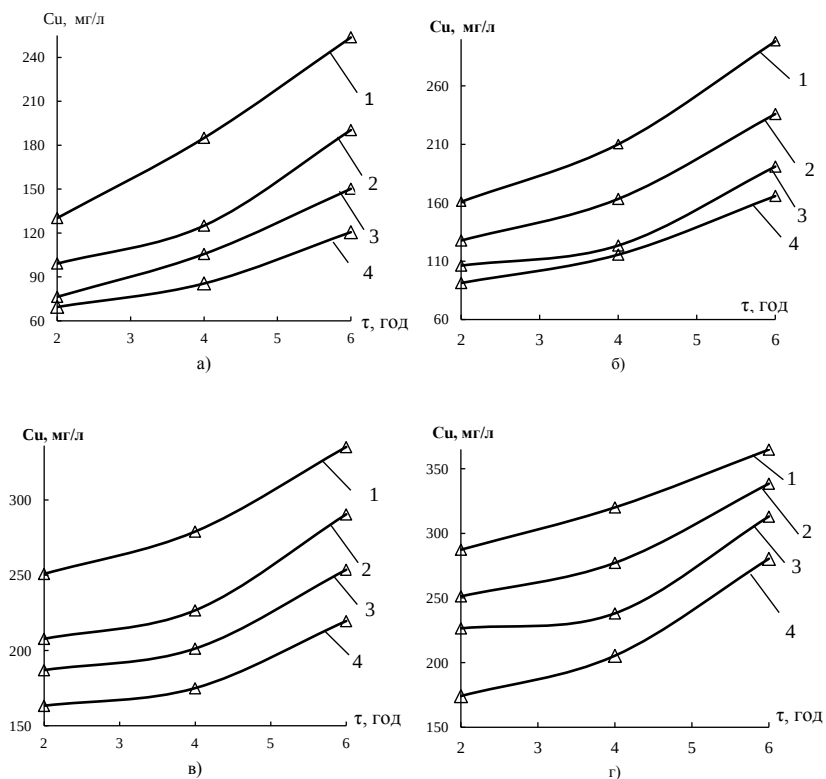


Рисунок 4.9 – Кінетика вилучення купруму з рудного концентрату в розчин, виготовлений з використанням води, обробленої КНП:
а) концентрація KCN = $5,0 \cdot 10^{-3}$ моль /л; б) концентрація KCN = $7,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л; в) концентрація KCN = $23,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; г) концентрація KCN = $31,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 1 – без добавки гідроксиду амонію; 2, 3, 4 – при співвідношенні CN:NH₃ – 1:1; 1:2; 1:3, відповідно.

Підвищення кількості KCN в активованому розчині до $7,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л при варіюванні молярного співвідношення CN:NH₃ в діапазоні від 1:0 до 1:3 сприяє зменшенню концентрації міді в розчині з 298,15 до 165,76 мг/л. При збільшенні вмісту гідроксиду амонію у співвідношенні CN:NH₃ від 1:0 до 1:3 і постійної концентрації ціаніду калію $23,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л кількість розчиненої міді в плазмохімічно активованому розчині знижується: так при співвідношенні CN:NH₃ – 1:0 її зміст становить 335,09 мг/л, при CN:NH₃ – 1:1 – 290,4 мг/л, а при CN:NH₃ – 1:3 – 219,57 мг/л. Збільшення співвідношення CN:NH₃ з 1:1 до 1:3 при концентрації калію ціаніду $31,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, як і в

попередніх дослідях знижує концентрацію купруму, що перейшла в розчин після 6 год. ведення процесу вилуговування і становить 280,3 мг/л.

Аналіз отриманих даних свідчить, що комплексне використання досліджених способів інтенсифікації ціанідного вилуговування сприяють підвищенню ефективності вилучення дорогоцінних металів з рудного концентрату розчинами, виготовленими на основі води, підданій дії КНП [209]

Згідно з отриманими даними найбільш доцільним співвідношенням $\text{KCN}:\text{NH}_4\text{OH}$ для вилуговування золота з рудного концентрату розчинами, виготовленими на основі плазмохімічно обробленої води, з високими показниками ступеня вилучення слід вважати 1:3 [210].

4.4 Знешкодження стічних вод та хвостів ціанідного виробництва із використанням способу плазмохімічної обробки

Процес ціанідного та аміачно-ціанідного вилуговування золотовмісної сировини призводить до утворення рідких відходів, що містять одночасно такі токсичні компоненти, як ціаніди, мідь і аміак (або солі амонію). В даний час відсутня комплексна технологія нейтралізації такого типу відходів. Існуючі методи очищення стічних вод від ціанідів (хлорування, INCO - процес та ін.) і міді (сорбція на активоване вугілля, хімічне осадження [211, 112]) є неефективними щодо амонію. У той же час відомі способи видалення аміаку і солей амонію із стічних вод (віддувка аміаку [213], адсорбція іонів іонітами та іншими природними сорбентами [214–217], іонний обмін, біохімічне окислення [217, 218], хімічне осадження [198], електродіаліз [219]), як показав проведений аналіз літературних даних, раніше на аміачно-ціаністих середовищах не застосовувалися і не випробовувалися.

Таким чином, на сьогоднішній день, не існує універсальних систем промислової очистки ціанідвмісних відходів. Фахівцями галузі в якості найбільш ефективного способу очищення стоків від амонійних сполук визнано хімічне осадження їх у лужному середовищі ($\text{pH}=11$) у вигляді низькорозчинного фосфату магнію і амонію-струвіта, склад якого відповідає формулі: $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Даний спосіб раніше був застосований в технології очищення стічних вод виробництва азотних добрив з метою отримання NH_4 в якості компонента, утилізованого у вигляді добавки до добрив. Одним з переваг даного методу, стосовно до технології аміачного ціанування (АЦ), є те, що він в принципі добре поєднується з процесами хлорування і осадження купруму з розчинів, здійснюваними також при високих значеннях рН.

Проте слід констатувати, що не існує надійних та універсальних систем очищення стічних вод гідрометалургійних виробництв, які характеризуються широким спектром токсичних речовин, що обумовлює високий ступінь небезпеки та складність нейтралізації. Одним із можливих шляхів вирішення питання ефективного знешкодження стічних вод золотовидобувних підприємств, на наш погляд, є використання контактної нерівноважної низькотемпературної плазми.

Добре відомо, що в результаті протікання ряду процесів під час дії КНП відбувається руйнування органічних, поверхнево активних речовин, що містяться у воді. Іони важких металів і радіонуклідів переводяться в нерозчинні сполуки [220, 100], які після того агрегуються адсорбуючи на присутніх у воді твердих частках та можуть бути видалені на стадії фільтрації. Найбільш ефективно метод очищує воду, %: від цинку – на 95, міді – 70, марганцю – 64, заліза – 86, алюмінію – до 89, кобальту і нікелю – до 58. Також встановлено, при високому забрудненні річної води обробка КНП є ефективною.

Авторами [221] розроблена технологія плазмохімічного рідкофазного вилучення іонів полівалентних металів з відходів гальванічних та травильних виробництв. Результати досліджень, які здійснені на реальних стічних водах (табл. 4.3), показали, що після обробки КНП (для стічних вод після хромування була додана домішка етанолу у кількості $(5-10) \cdot 10^{-4}$ моль/моль, а для стічних вод після нікелювання було підвищено рН до 7 – 7,5 шляхом введення КОН) ступінь вилучення металу для усіх вищевказаних зразків стічних вод перевищувала 99,8%, що свідчить про високу ефективність процесу при одночасному зниженні витрат у порівнянні з базовим варіантом у 1,8–2 рази. Слід очікувати достатньо високу ефективність даного методу обробки розчинів при нейтралізації комплексних ціанідних сполук важких металів.

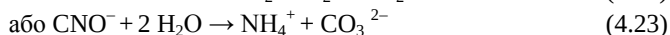
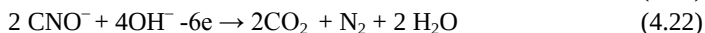
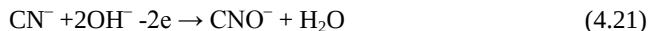
Таблиця 4.3 – Хімічний склад стічних вод після обробки КНП

Стічні води ліній	Вміст Ме, мг/л	рН	Вміст Ме, мг/л		рН	
			Тривалість обробки, с			
			6·10 ² с	1,2·10 ³ с	6·10 ² с	1,2·10 ³ с
Хромування	15,6	8,7	1,0	0,05	6,7	5,9
Цинкування	725	4,5	3,2	< 0,2	9,7	10,0
Нікелювання	43,7	6,3	169	1,0	7,0	6,8

Останнє пов'язано з тим, що при обробці стічних вод КНП, наряду з гетерофазними процесами електрохімічної деструкції ціанідних сполук, можливі і гомогенні процеси реакцій радикалів середовища [222, 223].

В зв'язку з чим, метод може бути ефективним у тих випадках, коли інші методи не дозволяють отримати високого ступеня очищення.

Розглянемо відновлення ціанвмістних стічних вод на прикладі диціану купруму $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ під час впливу на них контактної нерівноважної низькотемпературної плазми. В роботах [224] показано, що CN^- при класичному електролізі відбуваються наступні перетворення:



В результаті досліджень встановлено, що при дії КНП ціан група руйнується за тим же механізмом. Експериментальні дані роботи [226] свідчать, що використання КНП є більш ефективним, ніж звичайно використовуваний електрохімічний метод деструкції ціанідних сполук (табл. 4.4, рис. 4.10).

Таблиця 4.4 – Обробка розчинів ціанідних солей КНП та звичайним електролізом

Метал	Концентрація металів до обробки, $\text{мг} \cdot \text{дм}^{-3}$	Концентрація металів після обробки, $\text{мг} \cdot \text{дм}^{-3}$	
		КНП	Звичайний
Срібло	5,3	0,002	4,8
Мідь	3,7	0,003	3,4
Кадмій	3,2	0,002	2,9
Цинк	4,1	0,004	3,7

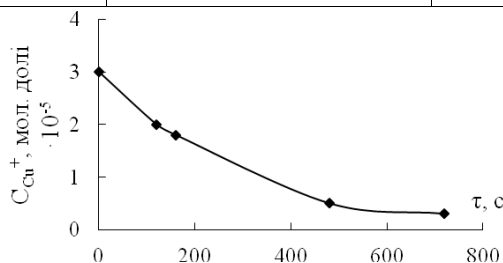


Рисунок 4.10 – Кінетична крива осадження міді з CN^- вмістних стічних вод з початковою концентрацією купруму $\text{С}_{\text{поч.}} = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$

Видно, що залишкова концентрація в оброблювальних методом КНП водах ціанідних ванн має значення на три порядки нижче, ніж при використанні звичайного електрохімічного метода очистки.

Здійснено дослідження ефективності КНП для знешкодження розчинів, отриманих після аміачноціанідного вилуговування із використання плазмо-хімічно обробленої води. Порівняння досліджуваних варіантів (табл. 4.5), свідчить про їх ефективність очищення стічних вод гідрометалургійного виробництва.

Таблиця 4.5 – Хімічний склад вихідних та очищених стічних вод процесу ціанідного вилучення дорогоцінних металів з рудного концентрату

Елементи	Початковий розчин	Варіант 1		Варіант 2
		Після хлорування	Після доочищення (виведення амонію)	Плазмохімічна обробка
1	2	3	4	5
pH	9,8	11,0	11,0	10,5
Концентрація, мг/л				
Амоній	3530	114	37,9	7,2
Сульфід	168	98	116	94
Хлорид	53	2340	4380	25
Ціанід заг.	300	0,02	0,02	–
Ціанід вільний	10	0,05	0,05	–
Тіоціанати	0,05	0,05	0,05	–
Купрум	450	0,11	0,11	0,10
Магній	181	13	91	3,1
Кальцій	4,9	6,5	10,6	3,5
Фосфати	–	–	7,9	–

Однак знешкодження із використанням плазмохімічної обробки дозволяє отримати рідку фазу, що може бути використана на будь-які інші технологічні операції при переробці мінеральної сировини або може бути виведене з зворотного водопостачання підприємства із урахуванням умов гранично допустимих викидів [227].

Таким чином, використання КНП, в силу специфіки процесів, що відбуваються в водних розчинах під її впливом дозволяє проводити майже повне знешкодження стічних вод ціанідного вилуговування дорогоцінних металів з рудної сировини.

4.5 Апаратурне оформлення технології вилучення дорогоцінних металів з рудних концентратів ціанідними розчинами на основі плазмохімічно обробленої води

Результати комплексних досліджень впливу води, обробленої КНП, під час вилуговування дорогоцінних металів з рудного концентрату вказують на доцільність розробки технологічних рішень щодо впровадження даної технології у виробництво.

Технологічні лінії переробки золотовмісної мінеральної сировини не є універсальними і в залежності від мінеральних особливостей перероблюємої сировини відрізняються кількістю операцій, присутністю додаткового обладнання і т.д., проте основні технологічні стадії залишаються незмінними. Удосконалення технології переробки золотовмісної сировини виконували на базі впровадженої сорбційно-ціанідної технології переробки золотовмісної руди, розробленої УкрНИПИпт (м. Жовті води) на державному підприємстві «Придніпровський гідрометалургійний завод» (ДП «ПГМЗ»).

Основними стадіями технологічного процесу останньої є:

- гравітаційне збагачення руди;
- приготування робочих розчинів;
- попереднє ціанідне вилуговування;
- сорбційне вилуговування ціанідної пульпи;
- десорбція та регенерація сорбенту;
- отримання хімічного концентрату золота.

Відповідно до удосконаленої технології рекомендується зберегти загальну схему і склад основного технологічного устаткування технології (табл. 4.6), проте принциповими відмінностями пропонованої схеми від «базового» варіанта є [228]:

- включення в технологічну схему операції підготовки рудного концентрату шляхом його замочування та подрібнення мокрим способом у разі використання в якості зволожуючого агенту води, підданий дії КНП;

- введення в технологічну схему стадії обробки води контактною нерівноважною низькотемпературною плазмою для виготовлення на її основі ціанідного розчину вилуговування;

- введення в ціанідний розчин, виготовлений на основі плазмохімічно обробленої води, аміаківмісної складової;

- включення в технологічну схему операції фільтрації пульпи, підданий ціанідному вилуговуванню, з послідуною адсорбцією золота з відфільтрованого розчину замість стадії сорбційного вилуговування пульпи.

Зіставлення тривалості технологічних операцій технологічних схем, що порівнюються, свідчить, що інтенсифікація ціанідного вилуговування на стадії ціанування (за рахунок скорочення часу ціанування та більш високого ступеня вилучення золота) дозволяє виключити операцію сорбційного вилуговування та значно скоротити тривалість загальної переробки рудного концентрату.

Таблиця 4.6 – Зіставлення тривалості технологічних операцій технологічних схем, що порівнюються

Найменування технологічної операції	«Базовий варіант»	Час, год.	«Пропонований варіант»	Час, год.
Підготовка концентрату	–	–	+	1
Попереднє ціанування	+	16	+	6
Фільтрація пульпи після попереднього ціанування	+	1	+	1
Сорбційне вилуговування	+	36	–	–
Сорбція з розчину	–	–	+	18
Десорбція і реактивація аніоніту	+	32	+	32
Осадження концентрату та прокалювання	+	3	–	–
Електроліз	–	3	+	3
Знешкодження хвостів ціанідної пульпи	+	2	+	1
Всього		93		62

Апаратурно-технологічна схема вилучення золота з рудного концентрату за рекомендованою удосконаленою технологією зображена на рис. 4.11.

Згідно з технологічною схемою вода з міської магістралі подається для обробки контактною нерівноважною низькотемпературною плазмою в установку 1. Дослідно-промислова плазмохімічна установка «Факел» продуктивністю $2 \text{ м}^2/\text{год.}$ та споживання електроенергії до $25 \text{ кВт} \cdot \text{ч}/\text{м}^3$, сконструйована та випущена ВАТ «Дніпропетровський машинобудівний завод» м. Дніпропетровськ (рис. 4.12).

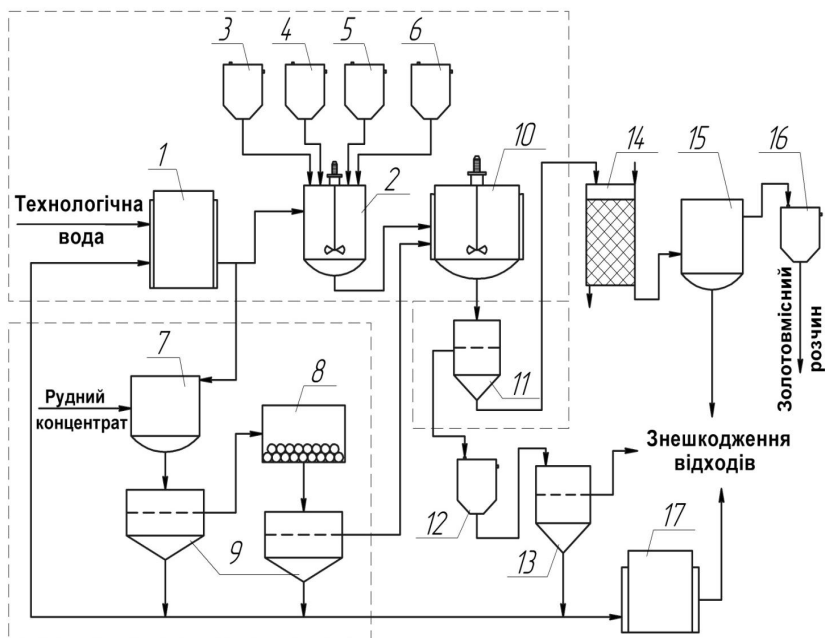


Рисунок 4.11 – Апаратурно-технологічна схема одержання золотовмісних розчинів з рудних концентратів розчинами на основі плазмохімічно обробленої води: 1 – плазмохімічна установка, 2 – змішувач, 3, 4, 5, 6 – ємності; 7 – ємність для окиснення, 8 – кульовий млин, 9 – фільтр, 10 – реактор вилугування, 11 – фільтр, 12 – промивна ємність, 13 – фільтр, 14 – реактор сорбції, 15 – десорбер, 16 – ємність для золотовмісного розчину, 17 – плазмохімічна установка.

Дана установка представляє із себе агрегат, що складається із основних вузлів:

- реакторного блоку (1), в ньому розміщені два реактору з 80 електродами, що розміщені вдовж 8-ми каналів, в яких відбувається протік рідини у вигляді шару товщиною 5 мм;

- пристрою реєстрації, контролю та забезпечення плазмових розрядів (2), що дозволяють проводити процес з контрольованою взаємодією плазми розряду та потоку рідини в автономному режимі;

- джерела живлення (3), що потребує перетворення перемінного струму в постійний.

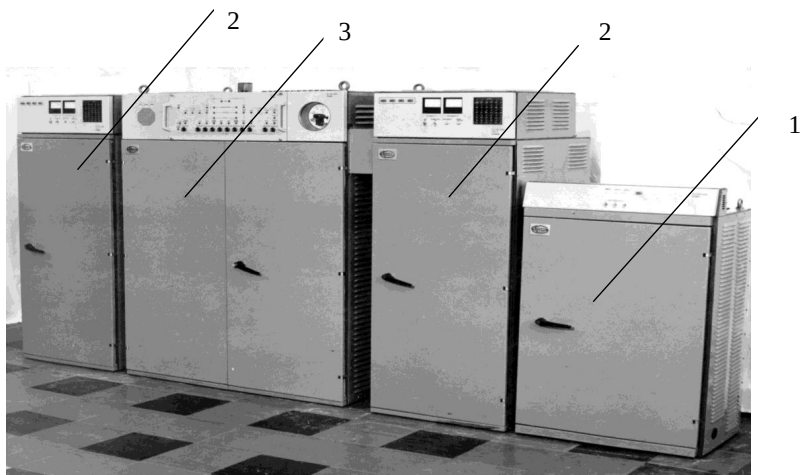


Рисунок 4.12 – Дослідно-промислова установка для обробки води та водних розчинів контактною нерівноважною низькотемпературною плазмою:
1 – блок живлення, 2 – блок управління, 3 – реакторний блок

Отримана плазмохімічно оброблена вода надходить в змішувач 2, де готують розчин вилюговування, шляхом розчинення солі ціаніда калію, гідроксиду калію з ємкостей 3, 4. В розчин вводять комплексоутворюючий агент (K_2HPO_4) та гідрооксид амонію з ємкостей 5, 6.

Гомогенізація розчину досягається шляхом безперервного змішування в апараті з мішалкою. Рудний концентрат після циклу замочування в ємкості 7 і доподрібнення в кульовому млині 8 до отримання не менше 70% фракції 0,01 мм з послідовним фільтруванням на фільтрі 9 надходить на ціанідне вилюговування в реактор 10. В реактор подається розчин вилюговування зі змішувача 2. Реактор термостатують при заданій температурі та здійснюють вилюговування впродовж 6 год. З вузла ціанування пульпа поступає на фільтр 11 для розділення на тверду та рідку фази. Отриману тверду фазу направляють на промивання водою в ємкості 12 із додаванням слабого розчину лугу для усунення слідів ціаніду. Після чого фільтрують на фільтрі 13 і розділяють на промивну воду та тверду фази (шлам). Утворений шлам направляють у відвал. Промивну воду подають на знешкодження в установці 1. Освітлений розчин з фільтру 11 поступає в пачук сорбції 14, заповнений аніонітом марки АП-2, що складає 0,7–1,0% від об'єму розчину. Сорбційне вилучення золота з відфільтрованого аміачно-ціанідного розчину здійснюється впродовж 72 год. Насичений золотом та сріблом аніоніт направляється на десорбцію та регенерацію в десорбер 15. Процес десорбції та регенерації золотовмісного

іоніту полягає в обробці однієї і тієї ж порції сорбенту спочатку розчином KCN, для десорбції сполук заліза і міді. В процесі обробки використовують розчин, що містить 20 г/дм^3 KCN. Його витрати становлять 3 об'єми розчину на 1 об'єм смоли. Процес здійснюється при кімнатній температурі впродовж 8 годин. Після цього сорбент промивають гарячою водою для відмивки аніоніту від ціан-іонів. З цією метою використовують воду з температурою $55 - 60^\circ \text{C}$. Промивання закінчують при вмісті ціаніда калію не більше 1 л/дм^3 . Наступним для десорбції сполук нікелю, цинку та кобальту здійснюють обробку сорбенту розчином сірчаної кислоти ($60-70 \text{ г/дм}^3$) впродовж 8 год. при кімнатній температурі з послідовною промивкою його гарячою водою від кислоти. Відмитий водою аніоніт для десорбції золота обробляється розчином тіомочевини ($70-90 \text{ г/дм}^3$) та сірчаної кислоти ($25-30 \text{ г/дм}^3$) в два етапи. Десорбцію золота проводять при температурі $50-60^\circ \text{C}$ впродовж 24 год. Регенований аніоніт повертається на сорбційну колонну. Отриманий товарний реагент, після віддувши залишкового ціан-іону повітрям, подається на осадження та центрифугування 16, фільтрат подається на вузол знешкодження відходів, а осад на електроліз в електролізер 17. При гідрометалургійної переробці концентратів утворюються хвости, що містять такі токсичні речовини, як ціаніди, тіоціанати, метали у вигляді ціанідних комплексів.

Знешкодження відходів такого складу пропонується проводити обробкою контактною нерівноважною низькотемпературною плазмою [226, 223, 229]. Ефективність використання даного способу замість традиційного використання гіпохлоритів підтверджено експериментальними дослідженнями руйнування ціан-іонів як в модельних, так і в технологічних розчинах, які вміщують комплексні ціаніди різних металів. У відповідності досліджень тривалість знешкодження ціан-іонів промислових розчинах залежить від їх компонентного складу, проте обробки впродовж 2–30 хв. достатньо для повного розкладення ціанідів.

Удосконалена технологія переробки рудного концентрату дозволяє вирішити наступні проблеми:

- 1) на стадії попереднього ціанідного вилуговування виключити необхідність використання повітря із начно зменшити енергетичні витрати;
- 2) виключити технологічну стадію послідовного ціанідно-сорбційного вилуговування за рахунок максимально повного ступеня вилучення дорогоцінних металів в розчин на першій стадії, і, як наслідок, значно зменшити загальні енергетичні витрати на стадії вилуговування;
- 3) виключити стадію відмивання насиченого сорбенту від пульпи;
- 4) на стадії знешкодження промислових відходів замінити метод хлорування на плазмохімічну обробку, що дозволяє зменшити витрати на закупівлю кальцію гіпохлорит та його зберігання.

Ефективність розробленої технології додатково підвищується за рахунок кількості отриманого золота в порівнянні з базовою технологією. Таким чином, попередній розрахунок витрат на використання запропонованої технології переробки рудних концентратів, показав економічну доцільність його застосування в порівнянні із традиційним виробництвом. Розроблена технологія після успішного дослідно-промислового випробування рекомендована до послідовних випробувань на крупнотонажних партіях рудного концентрату з використанням реального технологічного обладнання в умовах гідро-металургійного виробництва.

Запропонована технологія має ряд значних переваг перед традиційною ціанідною технологією, що використовується [228]:

- при використанні ціанідного вилюговування обладнання плазмової обробки води може бути використано для подальшої ефективної нейтралізації та знешкодження ціанідних розчинів;
- обладнання плазмової обробки води може бути також використане при вилученні металів, що перейшли в розчин;
- технологія легко переналаштовується на різні типи золотовмісних руд та концентратів;
- за показниками ефективності та швидкості протікання процес вилюговування дорогоцінних металів переважає традиційне вилюговування в 2 – 4 рази;
- запропонована технологія може використовуватись у випадку переробки упорних і сульфідних, мідних концентратів, де можливості традиційного вилюговування обмежені;
- запропонована технологія з мінімальними капітальними витратами вбудовується в діючу технологію золотовидобутку та переробки;
- за критерієм «ефективність-вартість» запропонована технологія переважає технологію традиційного ціанідного вилюговування.

ВИСНОВКИ

Контактна нерівноважна низькотемпературна плазма з її унікальною здатністю змінювати фізико-хімічні властивості води та водних розчинів набуває все більшою популярності серед учених та практиків різних галузей промисловості.

Автори ставили за мету розповісти про нові підходи щодо удосконалення традиційної технології вилучення дорогоцінних металів з мінеральної сировини за рахунок застосування води та водних розчинів, підданих дії контактної нерівноважної низькотемпературної плазми.

Аналіз розглянутих у монографії результатів впливу води, підданої дії контактної нерівноважної плазми, на окремих етапах технології дозволяє зробити деякі висновки в області науково-теоретичних засад і практичних аспектів золото видобувного виробництва.

Використання плазмохімічно обробленої води сприяє підвищенню ефективності то інтенсифікації процесу ціанідного вилучення золота та срібла з мінеральної сировини. Питома швидкість розчинення металів в ціанідних розчинах, виготовлених на основі води, обробленою КНП в 2,0 – 8,6 разів вища, ніж у разі застосування традиційного окисника – кисню повітря. Для запобігання розкладу пероксидних сполук плазмохімічно обробленої води під дією іонів важких та полівалентних металів обов'язковим є присутність комплексоутворюючого компонента. Рекомендовано застосування солей фосфатної кислоти та полімерів.

Розглянуто використання плазмохімічно обробленої води на стадії підготовки «упорної» мінеральної золотовмісної сировини. Встановлено, що комплексна підготовка рудного концентрату шляхом окиснення та подрібнення з використанням плазмохімічно обробленої води сприяє підвищенню реакційної здатності «упорних» золотовмісних мінералів внаслідок збільшення їх дисперсності та поруватості, що сприяє підвищенню ступеня вилучення золота до 80,0 – 93,3% при подальшому ціанідному вилуговуванні та зниженню необхідної кількості ціаніду до 2 разів.

Встановлено, що збільшити ступінь вилучення дорогоцінних металів в розчин до 89,1 – 94,9 % можна за рахунок введення при вилуговуванні ціанідними розчинами, виготовленими на основі води, оброблених контактною нерівноважною низькотемпературною плазмою, амонію гідроксиду при мольному співвідношенні $CN:NH_3 = 1:3$. Визначено, що вплив аміаку на підвищення ступеня вилучення золота зумовлений формуванням присутньою в мінеральній сировині купрум-аміачних комплексів, що утворюють комплек-

си з ціанідом складу $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_2]$, які підчас взаємодії з золотом можуть виступати як окисником так і носієм CN^- -іонів.

Включення в апаратурно-технологічну схему виробництва одержання дорогоцінних металів з мінеральної сировини блоку плазмохімічної обробки води дасть можливість вирішити ряд актуальних для галузі проблем за умови мінімізованих витрат на впровадження запропонованого технологічного рішення.

Показана висока ефективність використання КНП для видалення ціанідних розчинів з стічних вод, одержаних в результаті вилуговування золотовмісної мінеральної сировини.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Кравченко В.М. Направления и перспективы поисков драгоценных металлов в Украине / В.М. Кравченко // XXI столетие – проблемы и перспективы освоения месторождений полезных ископаемых: тезисы докл. Межд. науч.-практ. конф. (Днепропетровск, 13-14 октября 1998 г.). – Д., 1988 – Т. 2. – С. 95–100.
2. Басов А.И. Роль золота и других драгоценных металлов в составе золотовалютных резервов / А.И. Басов // Финансы и кредит. – 2003. – № 3. – С. 19-25.
3. Бочай Л.В. Золоторудный потенциал Украины и пути его реализации / Л.В. Бочай, Г.С. Веселовский, Л.С. Галецкий // Благородные и редкие металлы : тезисы докл. II Междунар. конф. (Донецк, 23-26 сентября 1997 г.). – Д., 1997. – Ч. 1. – С. 32.
4. Волобаев И.В. Оценка обогатимости золотосодержащих руд по вещественному составу и параметрам раскрытия и вскрытия золота / И.В. Волобаев // Збагачення корисних копалин. – 2002. – № 16 (57). – С. 14–20.
5. Волобаев И.В. Связь параметров раскрытия и вскрытия золота с технологическими показателями обогащения / И.В. Волобаев, Г.В. Губин, В.Г. Губина // Разработка рудных месторождений. – 2003. – № 83. – С. 181–184.
6. Волобаєв І.В. Збагачуваність та технологічна типізація золотовмісних руд України : автореф. дис... канд. техн. наук: 05.15.08 / Волобаєв Ігор Валентинович ; Криворізький технічний ун-т. - Кривий Ріг, 2003. – 23 с.
7. Лодейщиков В.В. Методические рекомендации по типизации руд, технологическому опробованию и картированию коренных месторождений золота / В.В. Лодейщиков, А.В. Васильева – Иркутск : Иргиредмет, 1997. – 164 с.
8. Гучетль И.С. Переработка упорных золотосодержащих руд и концентратов / И.С. Гучетль, Е.Н. Друкель, Л.В. Барышников - М. : Институт Цветметинформация, 1972. – 60 с.
9. Хабилов В.В. Прогрессивные технологии добычи и переработки золотосодержащего сырья / В.В. Хабилов, В.К. Забельский, А.Е. Воробьев; под ред. Н.П. Лаверова. – М. : Недра, 1994. – 271 с.
10. Komnitsas C. Mineralogical characteristics and treatment of refractory gold ores / C. Komnitsas, F.D. Pooley // Minerals Engineering. – 1989. – Vol. 2, № 4. – P. 449–457.

11. Celep O. Characterization of refractory behaviour of complex gold/silver ore by diagnostic leaching / O. Celep, I. Alp, H. Devec, M. Vicil // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2009. – Vol. 19, № 3. – P. 707–713.
12. Donald M. Hausen. Characterizing the textural features of gold ores for optimizing gold extraction / M. Hausen Donald // The Journal of The Minerals, Metals and Materials Society. – 2000. – Vol. 52, № 4, – P. 14–16.
13. Robert F. Gold Deposits and Their Geological Classification / F. Robert, K. H. Poulsen, B. Dubé // In «Proceedings of Exploration 97: Fourth Decennial International Conference on Mineral Exploration». – G., 1997. – P. 209–220.
14. Botros N.S. A new classification of the gold deposits of Egypt / N.S. Botros // Ore Geology Reviews. – 2004. – Vol. 25, № 1-2. – P. 1–37.
15. Vaughan J.P. The process mineralogy of gold: The classification of ore types / J. P. Vaughan // The Journal of The Minerals, Metals and Materials Society. – 2004. – Vol. 56, № 7. – P. 46–48.
16. Шумилова Л.В. Классификация золотосодержащих руд с дисперсным золотом по технологической упорности // Научный журнал. Современные технологии. Системный анализ. Моделирование. – 2008. – № 2 (18). – С. 62–69.
17. Петровская Н.В. Минералы-узники газовых включений в самородных металлах / М.И. Новгородова, Н.В. Петровская, Р.В. Боярская. – Киев: Образование, 1988. – 775 с.
18. Гаврилов А.М. субмикроскопическое золото в сульфидах некоторых месторождений вкрапленных руд / А.М. Гаврилов // Советская геология. – 1982. – № 8. – С. 81–86.
19. Чугаев Л.Л. металлургия благородных металлов / Л.Л. Чугаев [и др.] – М. : Металлургия, 1987. – 365 с.
20. Лодейщиков В.В. Методические рекомендации по типизации руд, технологическому опробованию и картированию коренных месторождений золота / В.В. Лодейщиков, А.В. Васильева. - Иркутск: ИРГИРЕДМЕТ, 1997. – 164 с.
21. Дементьев В.Е. Кучное выщелачивание золота и серебра / В.Е. Дементьев, Г.Я. Дружина, С.С. Гудков. - Иркутск: ИРГИРЕДМЕТ, 2004. – 350 с.
22. Чантурия В.А. Наночастицы в процессах разрушения и вскрытия геоматериалов / В.А. Чантурия, К.Н. Трубецкой, С.Д. Викторов, И.Ж. Бунин. - М. : Ипкон, 2006. – 95 с.
23. Секисов А.Г. Дисперсное золото. Геологические и технологические аспекты / А.Г. Секисов. Н.В. Зыков. В.С. Королев. - Чита: Читгу, 2007. – 269 с.

24. Секисов А.Г. Теоретическое и экспериментальное обоснование использования полиреагентных схем активационного выщелачивания дисперсного золота / А.Г. Секисов, Н.В. Зыков, А.Ю. Лавров, Л.В. Шумилова // Горный информационно-аналитический бюллетень. Неделя горняка - М. – 2008. – № 4. – С. 312–316.

25. Agorhom E.A. Challenges and opportunities in the recovery / rejection of trace elements in copper flotation - a review / E.A. Agorhom, J.P. Lem, W. Skinner, M. Zanin // Minerals Engineering. – 2015. – Vol. 78. – P. 45–57.

26. Чантурия В.А. Перспективы устойчивого развития горноперерабатывающей индустрии России / В.А. Чантурия // Горный журнал. – 2007. – № 2. – С. 2–9.

27. Лодейщиков В.В. Биогидрометаллургическая переработка упорных золото- и серебросодержащих руд / В.В. Лодейщиков, А.Ф. Панченко // Цветные металлы. – 1993. – № 4. – С. 4–7.

28. Юффа А.Я. Кластерные и полиядерные гетерогенные металлокомплексные катализаторы / А.Я. Юффа, Г.В. Лисичкин // Успехи химии. – 1986. – № 9. – С. 1452–1479.

29. Deheer W. The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models / Deheer W. // Rev. Mod. Phys. – 1993. – Vol. 65, № 1. – P. 611–676.

30. Чантурия В.А. Наночастицы в процессах разрушения и вскрытия геоматериалов / Чантурия В.А. [и др.] – М.: ИПКОН РАН, 2006. – 216 с.

31. Войлошникова Н.С. Современные проблемы обогащения и глубокой комплексной переработки минерального сырья / Н.С. Войлошникова, И.И. Григорьева, Г.И. Войлошников, З.А. Маринюк // Материалы межд. совещания «Плаксинские чтения». - Владивосток: РАН, 2008. – С. 264–265.

32. Брюховецкий О.С. Инновационные технологии активационного выщелачивания дисперсного золота / О.С. Брюховецкий, А.Г. Секисов, С.С. Климов, А.О. Лавров, Л.В. Шумилова, Д.В. Манзырев. - М. : РГГУ, 2007. – С. 45–48.

33. Шумилова Л.В. Анализ причин упорности руд с дисперсным золотом при цианировании / Л.В. Шумилова // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2009. – № 6. – С. 7–19.

34. Резник Ю.Н. Современные тенденции в переработке золотосодержащих руд / Ю.Н. Резник, Л.В. Шумилова, Ю.И. Рубцов – Чита : ЧитГУ, 2008. – 280 с.

35. Секисов А. Г. Дисперсное золото: Геологические и технологические аспекты / А.Г. Секисов, Н.В. Зыков, В.С. Королев. – Чита: ЧИТГУ, 2007. – 269 с.

36. Грінченко О.В. Металічні корисні копалини України: Підручник / О.В. Грінченко - К: Київський Університет, 2006. – 219 с.

37. Горбунов Н.И. Рентгенограммы, термограммы и кривые обезвоживания минералов, встречающихся в почвах и глинах / Н.И. Горбунов, И.Г. Цюрупа, Е.А. Шутыгина. – М. : АН, 1952. – 186 с.

38. Ожогин Д.О. Наноминералогические особенности золото-сульфидных руд месторождения Маломыр : автореф. дис. ... канд. тех. наук : 25.00.05 / Дмитрий Олегович Ожогин ; Всероссийском научно-исследовательском институте минерального сырья им. Н.М.Федоровского (ФГУП «ВИМС»). – Москва, 2009. – 23 с.

39. Fleming C.A. Cyanide recovery / C.A. Fleming // *Developments in Mineral Processing*. – 2005. – Vol. 15. – P. 703–727.

40. Yannopoulos J.C. Alternative leaching reagents for gold / J. C. Yannopoulos // *The Extractive Metallurgy of Gold*. – 1991. – Vol. 6. – P. 171–184.

41. Yanga X. Thiourea–thiocyanate leaching system for gold / X. Yang, M. S. Moats, J.D. Miller, X. Wang // *Hydrometallurgy*. – 2011. – Vol. 106, № 1–2. – P. 58–63.

42. Aylmore M.G. Thiosulphate leaching of gold – a review / M.G. Aylmore, D.M. Muir // *Minerals Engineering*. – 2001. – Vol. 14, № 2. – P. 135–174.

43. Morteza B. The leaching kinetics of an oxide gold ore with iodide/iodine solutions / B. Morteza // *Hydrometallurgy*. – 2012. – Vol. 113–114. – P. 42–50.

44. Aylmore, M.G. Alternative lixiviants to cyanide for leaching gold ores / M. G. Aylmore // *Developments in Mineral Processing*. – 2005. – Vol. 15, № 21. – P. 501–539.

45. Ignatov I. Isotopic Composition of Water and its Temperature in Modeling of Primordial Hydrosphere Experiments / I. Ignatov, O.V. Mosin // *Science Review*. – 2003. – № 1. – P. 17–27.

46. Michaelides A. Ice Nanoclusters at Hydrophobic Metal Surfaces / A. Michaelides, K. Morgenstern // *Nat. Mat.* – 2007. – Vol. 6. – P. 597.

47. Cui J. Theoretical characterization of the (H₂O)₂₁ cluster: Application of an n-body decomposition procedure / J. Cui, H. Liu, K.D. Jordan // *J. Phys. Chem.* – 2006. – Vol. 110. – P. 18872–18878.

48. Chaplin M.F. A Proposal for the structuring of water / M.F. Chaplin // *Biophysical Chemistry*. – 1999. – Vol. 83. – P. 211–221

49. Пат. 2095316 Россия, МПК C02F 1/00, C02F 1/32, C02F 1/42, E21B 43/28. Способ водоподготовки для гидрометаллургического выщелачивания руд и питьевого водоснабжения / Секисов А.Г., Пискунов С.А., Дзитиев А.А.,

Новиков А.И., Кузин В.В., Маланьин В.А. - № 97100409/03; заявл. 01.21.97. ; опубл. 11.10.97.

50. Пат. 2361076 Россия, МПК E21B 43/28. Способ кучного выщелачивания золота из окисленных и смешанных руд / Шумилова Л.В., Резник Ю.Н., Зыков Н.В., Добромислов Ю.П., Конарева Т.Г. - № 2007145307/03 (049636); заявл. 06.12.2007; опубл. 10.07.09, Бюл. № 19.

51. Пат. 2391418 Россия, МПК C22B 3/04, C22B 3/02. Способ извлечения металлов из руд и устройство для его осуществления / Знаменский Н.В., Петренко В.В., Арефьев А.В., Алексеев П.А. - № 2009123224/02, заявл. 18.06.09. ; опубл. 10.06.10, Бюл. № 16.

52. Пат. 2386706 Россия, МПК C22B 3/00, C22B 11/00. Способ приготовления водного раствора реагентов для выщелачивания из руд и концентратов / Секисов А.Г., Резник Ю.Н., Лавров А.Ю., Королев В.С. - № 2008151184/02; заявка 15.12.08 ; опубл. 20.04.10, Бюл. № 11.

53. Чантурия В.А. Электрохимическая технология водоподготовки в процессе выщелачивания руд / В.А. Чантурия, В.Г. Миненко, А.И. Каплин, А.Л. Самусев, Е.Л. Чантурия // Цветные металлы. – 2011. – №4. – С. 11–15.

54. Пат. 2044875 Россия, МПК E21B4 3/28, C22B 3/04. Способ выщелачивания золотосодержащих комплексных руд / Секисов А.Г., Пискунов С. А., Филатов Б.Л. - № 95107001/03; заявл. 11.05.95 ; опубл. 27.09.95.

55. Пат. 2044876 Россия, МКИ E21B 43/28, C22B 3/04. Способ подготовки к выщелачиванию руд, содержащих тонкодисперсное золото / Секисов А.Г., Резник Ю.Н., Шумилова Л.В., Зыков Н.В., Лавров А.Ю., Королев В.С., Конарева Т.Г. - № 2007145306/02 (049635); заявл. 06.12.2007; опубл. 20.07.09. Бюл. № 20.

56. Парунин С.В. Определение технологических режимов процесса одностадийного электрохимического хлорирования золотосодержащей арсенопиритной руды // С.В. Парунин, В.В. Коробочкин / Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 323, № 3. – С. 76–81.

57. Поцяпун Н.П. Активация золотосодержащих минеральных пульп электрическими разрядами в жидкости / Н.П. Поцяпун, А.С. Буйновский, Н.А. Колпакова и др. // Цветные металлы. – 2004. – № 3 – С. 14–16.

58. Секисов А.Г. Теоретическое и экспериментальное обоснование использования полиреагентных схем активационного выщелачивания дисперсного золота / А.Г. Секисов, А.Ю. Лавров, Н.В. Зыков, Л.В. Шумилова // Плаксинские чтения. – 2008. – № 25. – С. 312–316.

59. Пат. 2428492 Россия, МКИ C22B 11/00, C22B 3/06. Способ переработки упорного минерального сырья, содержащего золото и проходной реактор для его осуществления / Бондарь В.В., Буртовой А.Г. – № : 2009146752/02; Заявл. 17.12.09 ; опубл. 10.09.11, Бюл. № 25165.

60. Пат. 2283883 МКИ C22 В 11/00 C22 В 3/06. Способ рудоподготовки техногенных отходов к кучному выщелачиванию золота / Шумилова Л.В., Резник Ю.Н., Рубцов Ю.И. – № 2005106006; заявл. 03.03.05; опубл. 20.09.06. Бюл. № 26.

61. Захаров А.Г. Физико-химические свойства плазменно-растворных систем возможности их технологических применений / А.Г. Захаров, А.И. Максимов, Ю.В. Титова // Успехи химии. – 2007. – № 76. – С. 261–278.

62. Jinzhang G. Technique for wastewater treatment by contact glow-discharge electrolysis / Gao Jinzhang // Pakistan Jornal of Biological sciences. – 2006. – № 9 (2). – С. 323–329.

63. Kaneko T. Static Gas-Liquid Interfacial Directcurrent Discharge Plasmas Using Ionicliquid Cathode / T. Kaneko, K. Baba, R. Hatakeyama // Journal Of Applied Physics. – 2009. – № 105. – P. 103-108

64. Shutov D. Experimental and theoretical studies on the characteristics of low-pressure glow discharge with liquid cathode / D. Shutov, A. Ivanov, S. Smirnov, V. Rybkin // Publ. Astron. Obs. Belgrade. – 2010. – № 89. – С. 273–276.

65. Князев Б.А. Низкотемпературная плазма и газовый разряд: учеб. пособие / Б.А Князев. – Новосибирск: Новосибирский государственный университет, 2003. – 290 с.

66. Максимов А.И. Горения и плазмохимия / А.И. Максимов. – Алматы: Основа, 2005. – 347 с.

67. Пикаев А.К. Высокотемпературный радиолиз воды и водных растворов / Пикаев А.К. – Москва : Энергоатом издат, 1988. – 384 с.

68. Максимов А.И. Физико-химические основы технологических процессов в неравновесной плазме // Низкотемператур. плазма: [моногр]. Т. 4: Плазмохим. технология / под ред. В. Д. Пархоменко и Ю. Д. Третьякова. – Новосибирск: Наука, 1991. – С. 77 – 91.

69. Максимов А.И. Физико-химические свойства плазменно-растворных систем и возможности их технологических применений // Энцикл. низкотемператур. плазмы. Сер. Б. Справ. прил., базы и банки данных / гл. ред. сер. акад. В. Е. Фортов. Темат. т. XI-5: Приклад. химия плазмы / под ред. Ю.А. Лебедева, Н.А. Платэ, В.Е. Фортова. Разд. IV: Инициированные плазмой процессы в гетерогенных системах. – М.: Янус-К, [2006]. – Гл. 3. – С. 263 – 309.

70. Пивоваров А.А. Неравновесная плазма: процессы активации воды и водных растворов / А.А. Пивоваров, А.П. Тищенко. – Днепропетровск: Акцент ПП, 2006. – 225 с.

71. Широносов В.Г. Резонанс в физике, химии и биологии / В. Г. Широносов. – Ижевск.: Удмуртский университет, 2000. – 92 с.

72. Широносков В.Г. Задача двух магнитных диполей с учетом уравнений движений их спинов / В.Г. Широносков // Изв. вузов Физика. – 1985. – Т. 28, № 7. – С. 74 – 78.

73. Кисленко В.Н. Формирование частиц оксида меди в водном растворе поливинилпирролидона / В.Н. Кисленко, Л.П. Олейник // Укр. хим. журн. 2008. – Т. 74, № 4. – С. 67-70.

74. Максимов А.М. Свойства катодной области низковольтных разрядов атмосферного давления с электролитными электродами / А.М. Максимов, А.В. Хлюстова // Химия высоких энергий. – 2009. – Т. 43, № 6. – С. 562–565.

75. Larson M.A. Solute clustering in supersaturated solutions / M. A. Larson, J. Garside // Chem.Eng.Sci. – 1986. – Vol. 41, № 5. – P. 1285-1289.

76. Mullin J.W. Crystallization / J.W Mullin // Ed. G. Butterworth-Hoernemann. – 1993. – №. 5. – P. 172.

78. Кисленко В.Н. Кинетика растворения меди в растворе полиакриловой кислоты и пероксида водорода / В.Н. Кисленко, Р.М. Верлинская // Коллоид. журн. – 2003. – Т. 65, № 3. – С. 356-359.

79. Димитров В.И. Простая кинетика / В.И. Димитров // Новосибирск: Издат, 1982. – 438 с.

80. Артамонов А.Г. Математическое моделирование и оптимизация плазмохимических процессов / А.Г. Артамонов, В.М. Володин, В.Г. Авдеев – М. : Химия, 1989. – 224с.

81. Beckstedte M. Density functional theory calculations for poly-atomic systems: electronic structure, static and elastic properties and ab initio molecular dynamics / M. Beckstedte, A. Kley, J. Neugebauer, M. Scheffler // Comp. Phys. Commun. – 1997. – Vol. 107. – P. 187-205.

82. Baldereschi A. Mean-value point in the Brillouin zone / A. Baldereschi // Phys. Rev. – 1973. – Vol. 10 – P. 5212-5215.

83. Fuchs M. Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory / M. Fuchs, M. Scheffler // Computer Physics Communications. – 1999, № 119. – P. 67-98.

84. Кравченко А.В. Низкотемпературный плазменный электролиз: теория и практика / В.С. Кублановский, А.А. Пивоваров, В.П. Пустовойтенко – Днепропетровск: Акцент ПП, 2013. – 229 с.

85. Пархоменко В. Д. Плазмохимическая технология / В.Д Пархоменко, Ю.И. Краснокутский, П.И. Сорока и др. – Новосибирск: Наука, Сиб. Отделение, 1991. – 392 с.

86. Kirkpatrick M.J. Hydrogen, Oxygen, and Hydrogen Peroxide Formation in Aqueous Phase Pulsed Corona Electrical Discharge // M.J. Kirkpatrick, B.R. Locke / Ind. Eng. Chem. Res. – 2005. – № 44 (12). – P. 4243–4248.

87. Wьthrich R. Building micro and nanosystems with electrochemical discharges / R. Wьthrich // Electrochimica acta. –2010. – № 55. – P. 8189–8196.

88. Кублановский В.С. Низкотемпературный плазменный электролиз: новая страница в электрохимии / В.С. Кублановский, А.В. Кравченко, А.А. Пивоваров // Науковий вісник Чернівецького університету. – 2008. – № 399–400. – С. 21–23.

89. Кравченко А.В. Особенности протекания электрохимических реакций на границе раздела газ/жидкость / А.В. Кравченко, А.Ф. Нестеренко // Укр. хим. журн. – 1994. – Т. 60, № 3–4. – С. 289–292.

90. Кравченко О.В. Суміщені процеси отримання поліоксидів водню і рекуперації домішок з рідинних середовищ в нерівноважній низькотемпературній плазмі : автореф. дис ... д-ра техн. наук: 05.17.01 – Дніпропетровськ : Б.В., 2011 . – 40 с.

91. Коробейников С. М. Зажигание разряда в воде с помощью пузырьков / С.М. Коробейников, А.В. Мелехов, А.С. Бесов // Теплофизика высоких температур. – 2002, № 5. – С. 706–713.

92. Королев Ю.Д. Физика импульсного пробоя газов / Ю.Д. Королев, Г.А. Месяц. - М. : Наука, 1991. – 224 с.

93. Коробейников С.М. Экспериментальные исследования поведения пузырьков в воде / С.М. Коробейников, А.В. Мелехов, В.Г. Посух, В.М. Антонов, М.Э. Рояк // Теплофизика высоких температур. – 2001. – Т.39, № 2. – С. 163–168.

94. Коробейников С.М. Влияние сильных электрических полей на поведение пузырьков в воде / С.М. Коробейников, А.В. Мелехов, Ю.Н. Синих, Ю.Г. Соловейчик // Тепл. Выс. Темп. – 2001. – Т. 39, № 3. – С. 1–5.

95. Бутырина Т.Е. Особенности электролиза воды в условиях неравновесной низкотемпературной плазмы / Т.Е. Бутырина, А.П. Тищенко, С.В. Трещук // Праці Одеського політехнічного університету, – 2013. Вип. 3(42). – С. 209–212.

96. Физико-химический состав и органолептические свойства воды, обработанной тлеющим разрядом / А.В. Кравченко, О.А. Подгорный, В.В. Царенко и др. // Химия и технология воды. – 1997. – Т. 19, № 2. – С. 196–198.

97. Пархоменко В.Д. Плазмохимическая технология / В.Д. Пархоменко, Ю.И. Краснокутский, П.И. Сорока и др. – Новосибирск: Наука, Сиб. Отделение, 1991. – 392 с.

98. Пивоваров А.А. Физико-химические превращения воды, обработанной плазмой тлеющего разряда / А.А. Пивоваров, О.В. Сергеева // Вопросы химии и химической технологии. – 2000. – № 1. – С. 61–64.

99. Кравченко А.В. Деструкция химически чистой воды в разрядах пониженного давления / А.В. Кравченко, А.Ф. Нестеренко // Украинский химический журнал – 1994. – Т. 60, № 5,6. – С. 429.

100. Пивоваров А.А. Особенности изменения свойств воды и водных растворов обработанных контактной неравновесной плазмой / А.А. Пивоваров, С.В. Трещук // Украинский пищевой журнал. – 2013. – Т. 2, № 1. – С. 70–74.

101. Пивоваров А.А. Влияние степени разбавления питьевой воды дистиллятом на рН плазмохимически обработанных водных растворов / А.А. Пивоваров, С.В. Трещук // Вопросы химии и химической технологии. – 2012. – № 3. – С. 186–188.

102. Воробйова М.І. Ціанідне одержання золотовмісних розчинів з мінеральної сировини із використанням плазмохімічно обробленої води : дис. ... кан. тех. наук. : 05.17.01 : захищена 17.06.14 : затв. 29.09.14 / Воробйова Маргарита Іванівна. – Дніпропетровськ, 2014. – 230 с.

103. Пивоваров А.А. Контактная неравновесная плазма как инструмент для обработки воды и водных растворов. Теория и практика / А.А. Пивоваров, А.В. Кравченко, А.П. Тищенко, Н.В. Николенко, О.В. Сергеева, М.И. Воробьева, С.В. Трещук // Российский химический журнал. – 2013. – № 3-4. – С. 134–145.

104. Weinhold F. Quantum cluster equilibrium theory of liquids: Illustrative application to water / F. Weinhold // J. Chem. Phys. 1998. – Vol. 109. – P. 373-385.

105. Чугаев, Л.В. Металлургия благородных металлов / Л.В. Чугаев [и др.] – М. : Metallurgia, 1987. – 432 с.

106. Пололий Н.М. Технология извлечения золота и серебра из промышленных отходов и рудных концентратов активированными цианистыми растворами : дис... канд. техн. наук: 05.17.01 / Пололий Наталья Михайловна ; Днепропетровский гос. аграрный ун-т. - Д., 1999. – 140 с.

107. Борин Л.Л. Термодинамика окислительно-восстановительных процессов в технологии актиноидов / Л.Л. Борин, А.И. Карелин – М. : Атомиздат., 1977. – 881 с.

108. Leide D.R. Handbook of chemistry and physics / D.R. Leide, H.P.R. Frederikse // Langmuir. – 2000. № 1. – P. 2343–2350.

109. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии: Справ. изд. / Лурье Ю.Ю. – М.: Химия, 1989. – 448 с.

110. Пивоваров А.А. Исследование эффективности применения плазмохимически активированных растворов при выщелачивании благородных металлов из рудных концентратов / А.А. Пивоваров, М.И. Воробьева // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. – 2012. – № 5. – С. 60–64.

111. Пархоменко В.Д. Плазмохимическая технология / В.Д. Пархоменко, Ю.И. Краснокутский, П.И. Сорока и др. – Новосибирск: Наука, Сиб. Отделение, 1991. – 392 с.

112. Пивоваров А.А. К вопросу о рациональном использовании воды в золотоперерабатывающей промышленности / А.А. Пивоваров, М.И. Воробьева // «Вода: проблемы и решения : тезисы доклад. Междунар. Конф. : (Днепропетровск, 21 сентября 2012 г.). – Гамалия, 2012. – С. 73–74.

113. Nicol M.J. The Chemistry of the Extraction of Gold / M.J. Nicol, C.A. Fleming, R.L. Paul // *The extractive metallurgy of gold*. – 1999. – Vol. 15. – P. 831–905.

114. Каковский И.А. Кинетика процессов растворения / И. А. Каковский, Ю.М. Поташиков. – М. : Metallurgia, 1975. – 224 с.

115. Масленецкий И.Н. Metallurgia благородных металлов / И.Н. Масленецкий, Л.В. Чугаев, В.Ф. Борбат и др. – М. : Metallurgia, 1987. – 432 с.

116. Каковский И.А. Термодинамики и кинетика гидрометаллургических процессов / И.А. Каковский, С.С. Набойченко – Алма-Ата: Наука, 1986. – 272 с.

117. Каковский И.А. О механизме взаимодействия меди, серебра, золота с водными растворами цианистого калия / И.А. Каковский, Г.Ф. Черканов – М.: ПСХО, 1975. – 265 с.

118. Пивоваров О.А. Кінетика розчинення дорогітніх металів у плазмохімічно активованих розчинах / О. А. Пивоваров, М.І. Воробйова / *Наукові вісті НТУУ "КПІ"*. – 2012. – № 3. – С. 115–119.

119. Воробйова М.І. Розчинення срібла в плазмохімічно активованих розчинах / М.І. Воробйова, О.А. Пивоваров / *Наукові вісті НТУУ "КПІ"*. – 2013. – № 1. – С. 129–134.

120. Пивоваров О.А. Електрохімічне розчинення металів в плазмохімічно «активованих» розчинах / О.А. Пивоваров, М.І. Воробйова // *Вісник східноєвропейського національного університету ім. Володимира Даля*. – 2013. – № 13 (202). – С. 212–217.

121. Пололий Н.М. Технология извлечения золота и серебра из промышленных отходов и рудных концентратов активированными цианистыми растворами : дис... канд. техн. наук: 05.17.01 / Пололий Наталья Михайловна ; Днепропетровский гос. аграрный ун-т. - Д., 1999. – 140 с.

122. Перекись водорода и перекисные соединения. / Под. ред. М.Е. По-
зина. Москва: Химия, 1951. – 457 с.

123. Шумб У. Перекись водорода. / У. Шумб, Ч. Сеттерфилд, Р. Вент-
ворс ; Под ред. А.И. Горбанева. М.: ИЛ., 1958. –560 с.

124. Берекблит В.М. Химия и технология перекиси водорода / В.М. Бе-
рекблит, В.В. Бурдин, В.М. Вишняков. – Ленинград: Химия, 1984. – 201 с.

125. Чтевская Г.Н. Стабилизация растворов перекиси водорода в щело-
чной среде / Г.Н. Чтевская, В.Г.Фомичев, Н.Е. Ковченко, Н.К. Хорева. // Тех-
нология получения органических продуктов и перекиси водорода. – 1986. –
№ 1. – С. 59–61.

126. Воробйова М.І. Квантово-хімічні дослідження реакційної здатнос-
ті речовин для стабілізації плазмохімічно активованої води / М.І. Воробйова,
О.А. Пивоваров // Журнал передових технологій – 2013. – № 2 (6/62) – С. 50–
55.

127. Клюев М.В. Стабилизация водных растворов пероксида водорода
полимерами / М.В. Клюев, Н.Н. Голубева, О.В. Гарина, Н.В. Галашина // Тек-
стильная химия. – 1998. – №1 (13). – С. 46–48.

128. Geerlings P. Chemical Reactivity as Described by Quantum Chemical
Methods / P. Geerlings, F. De Proft // Int. J. Mol. Sci. – 2002. – № 3. – P. 276–
309.

129. Щембелов Г.А. Квантово-химические методы расчета молекул /
Г.А. Щембелов, Д.А. Устынюк, В.Н. Мамаев – М.: Химия, 1980. – 178 с.

130. Погребова І.С. Інгібітори корозії металів / І.С. Погребова. Нав-
чальний посібник. – К.: Хай Тек Прес, 2012. – 296 с.

131. Апостолова Е.С. Квантово-химическое описание реакций /
Е.С. Апостолова, А.И. Михайлюк, В.Г. Цирельсон / Учебное пособие. - М.:
РХТУ им. Д. И. Менделеева, – 1999. – 61 с.

132. Воробйова М.І. Дослідження реакційної здатності тринатрій фос-
фату за допомогою квантово-хімічних розрахунків / М.І. Воробйова, О.А. Пі-
воваров // Problems and perspectives of development of worlds science: Materials
of the X International research and practice conference (15-17 February 2013).
[Scientific journal«Aspect»] – Donetsk: Tsyfrovaya tipografia Ltd, 2013. – P. 17–
21.

133. François P.R. Treatment of Substitution and Rearrangement Mecha-
nisms of Transition Metal Complexes with Quantum Chemical Methods / François
P. Rotzinger // Chem. Rev. – 2005. – №105 (6). – P. 2003–2038.

134. Пивоваров А.А. Стабилизация перекиси водорода активированных
растворов полимерами / А.А. Пивоваров, М.И. Воробьева, И.А. Тряпицина //
4-я Межд. Конф. : тезисы докл. 4-й Межд. Конф. Студ., аспирант. И молод. Уче-

ных НТУУ "КПИ", ХТФ / Нац. Техн. Унив. Укр. "Киев. Политехн. Унив". – К., 2012. – С. 25.

135. Бакуров Н.П. Влияние спина ядра водорода на кинетику разложения перекиси водорода / Н.П. Бакуров, Е.Н. Автономова, В.А. Загрядский, О.Н. Бакуров // Вестник Тверского Государственного технического университета. – 2009. – № 14. – С. 109–112.

136. Кравченко А.В. Низкотемпературный плазменный электролиз: теория и практика / В.С. Кублановский, А.А. Пивоваров, В.П. Пустовойтенко – Днепропетровск: Акцент ПП, 2013. – 229 с.

137. Hiskey B.J. Mechanistic and kinetic aspects of silver dissolution / B.J. Hiskey, V.M. Sanches // *Jornal of applied electrochemistry*. – 1990. – Vol. 20. – P. 479–487.

138. Bouffard S.C. Evaluation of kinetic and diffusion phenomena in cyanide leaching of crushed and run-of-mine gold ores / S.C. Bouffard, D.G. Dixon // *Hydrometallurgy*. – 2007. – Vol. 86. – P. 63–71.

139. Brittan M.I. Variable activation energy model for leaching kinetics / M.I. Brittan // *Intern. Jour. of Min. Proc.*. – 2000. – Vol. 2. – P. 321–331.

140. Rubisov D. Fundamental kinetic models for gold ore cyanide leaching / D. Rubisov, V.G. Papangelakis, P.D. Kondos // *Canadian Metallurgical Quarterly*. – 1996. – Vol. 35. – P. 353–361.

141. Александров С.В. Повышение эффективности процессов выщелачивания на основе усовершенствованной математической модели : автореф. Дис... Канд. Техн. Наук: 05.16.02 / Александров Сергей Владимирович ; - М.: РГБ, 2005. – 23 с.

142. Ling P. An improved rate equation for cyanidation of a gold ore / P. Ling // *Canadian Metallurgical Quarterly*. – 1996. – Vol. 35, № 3. – P. 225–234.

143. Левеншпиль О. Инженерное оформление химических процессов / О. Левеншпиль. - М. : Химия, 1969. – 624 с.

144. Пивоваров О.А. Математичне моделювання кінетики вилугування золота з рудних концентратів плазмохімічно обробленими ціаністими розчинами / О.А. Пивоваров, М.І. Воробйова // Новітні енерго- та ресурсозберігаючі технології та екологічні проблеми : тези доп. 6-ї Міжнар. Конф. (Одеса, 9-13 вересня 2013 р.). – Одеса, 2013. – С. 141–150.

145. Пивоваров О.А. Вилугування дорогоцінних металів з упорних рудних концентратів розчинами, виготовленими на основі плазмохімічно активованої води / О.А. Пивоваров, М.І. Воробйова // Вопросы химии и химической технологии. – 2012. – № 5. – С. 120–125.

146. Литвинова Н.М. К вопросу о влиянии крупности измельчения на процесс выщелачивания упорных золотосодержащих руд / Н.М. Литвинова, Т. Н. Александрова, Н.Г. Ятлукова, М. А. Гурман // Горный информационно-

аналитический бюллетень. Отдельный выпуск: Дальний Восток – 2007. – № 9. – С. 428–432.

147. Литвинова Н.М. Совершенствование технологических методов измельчения упорных золотосодержащих руд: на примере руд Многовершинного и Албазинского месторождений : дисс. ... Кан.тех. Наук. : 25.00.13/ Литвинова Наталья Михайловна. – Хабаровск, 2008. – 157 с.

148. Бойко В.Ф. Исследование влияния гидроксида натрия на измельчаемость рудных материалов / В.Ф. Бойко, Н.М. Литвинова, Т.Н. Мельникова // Проблемы формирования и освоения минерально-сырьевых ресурсов Дальнего Востока. – 2004. – № 5. – С.164–168.

149. Сенченко А.Е. Современные разработки в области сверхтонкого измельчения минерального сырья / А.Е. Сенченко, А.В. Аксёнов, А.А. Васильев // Вестник Иркутского Государственного Технического Университета. – 2010. – № 1. – С. 135–137.

150. Chanturiya V.A. Non-traditional methods of disintegrations and liberating resistant gold-bearing minerals. Theory and technological results / V.A. Chanturiya, I.Z. Bunin, V.D. lunin // Eurasian mining. Gornyi zhurnal. – 2006. – № 1. – P. 36–43.

151. Півоваров О.А. Дослідження фізико-хімічних властивостей плазмомохімічно активованих водних розчинів, що застосовуються при вилуговуванні рудних концентратів / О.А. Півоваров, М.І. Воробйова // Екологія, не екологія, охор. навк. серед. та збал. прир.корист. : тези доп. Всеукр. конф. (Харків, 21 грудня 2012 р.). - Харків: Технол. ін-т Харк. Нац. ун-т ім. В.Н. Каразіна, 2012. – С. 138.

152. Chanturiya V.A. Application of high-power electromagnetic pulses to disintegration of noble metals disseminated mineral complexes / V.A. Chanturiya, I.J. Bunin // Proceeding of the XXIII International Mineral Processing Congress. – Turkey: Promed Advertising Agency. – 2006. – V. 2. – P. 1535–1540.

153. Кошель Е.А. Повышение извлечения золота из упорного сырья на основе применения магнитно-импульсной обработки: автореф. дис. ... к.т.н: 25.00.13 / Е. А. Кошель; Центр. Науч.- исслед. Геологоразвед. Ин-т цв. И благород. Металлов. – Москва: 2011. – 26 с.

154. Чантурия В.А. Вскрытие упорных золотосодержащих руд при воздействии мощных электромагнитных импульсов / В.А. Чантурия и др. // Доклады РАН. – 1999. – № 5. – С. 680–683.

155. Петров В.М. Новое применение радиоэлектроники: разупрочнение горных пород мощным электромагнитным полем СВЧ / В.М. Петров // Технологии. – 2010. – № 2. – С. 45–41.

156. Кошель Е.А. Интенсификация цианирования упорного золотопиритного концентрата с применением магнитно-импульсной обработки /

Е.А. Кошель, Г.С. Крылова, Г.В. Седельникова, П.П. Ананьев, Ю.А. Мартынов // ИАБ МГТУ. – 2005. – № 2. – С. 259–265.

157. Kingman S.W. Microwave treatment of minerals – a review / S.W. Kingman, N.A. Rowson // Minerals Engineering. – 1998. – Vol. 11, № 11. – P. 1081–1087.

158. Пивоваров А.А. Влияние плазмохимически активированных водных растворов на доизмельчение золотосодержащего рудного концентрата мокрым способом / А.А. Пивоваров, М.И. Воробьева // Вопросы химии и химической технологии. – 2012. – № 2. – С. 124–127.

159. Пат. 105745 Україна, МПК (2014.01) C22B 11/08, C01G 7/00. Спосіб вилучення золота з рудних концентратів / Півоваров О.А., Воробйова М.І., Воробйова В.І., Чигиринець О.Е. (Україна) ; заявник та патентовласник Півоваров О. А., Воробйова М. І., Воробйова В. І., Чигиринець О.Е. - № а 2013 09376 ; заявл. 26.07.13; опубл. 10.06.14, Бюл. № 11.

160. Вячеславов А.С. Измерение площади поверхности и пористости методом капиллярной конденсации азота / А.С. Вячеславов, Е.А. Померанцева // Методическая разработка. Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова, 2006, – 55 с.

161. Пивоваров А.А. Интенсификация процесса измельчения рудного концентрата мокрым способом / А.А. Пивоваров, М.И. Воробьева // Биосфера 21 века : тезисы доклад. 4-й Всеукр. конф. (Севастополь, 2-5 апреля 2012 г.). - Севастополь: СевНТУ, 2012. – С. 43–44.

162. Пат. 101772 Україна, МПК (2013.01) C22B 11/08, C01G 7/00. Спосіб вилучення золота з рудних концентратів / Півоваров О.А., Воробйова М.І. (Україна) ; заявник та патентовласник Півоваров О.А., Воробйова М.І. - № а 2012 03466 ; заявл. 23.03.12; опубл. 25.04.13, Бюл. № 8.

163 Півоваров О.А. Доцільність використання плазмохімічно «активованих» розчинів при підготовці руд до вилугування / О.А. Півоваров, М.І. Воробйова // VI Міжнародна науково-технічна конференція «Хімія і сучасні технології». – Дніпропетровськ: УГХТУ. – 2013. – С.48.

164. Шумилова Л.В. Испытание двухстадийной схемы окисления и электроактивационного выщелачивания дисперсного золота «Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых» / Л.В. Шумилова // Труды Пятой Международной научной школы молодых ученых и специалистов. - М.: ИП-КОН, 2008. – С.292–295.

165. Шумилова Л.В. Инновационные комбинированные процессы при выщелачивании золота из упорных руд и концентратов. // Материалы междунар. совещ. Инновационные процессы в технологиях комплексной, экологически безопасной переработки минерального и нетрадиционного сырья

«Плаксинские чтения». – Новосибирск: Институт горного дела СО РАН, 2009. – С. 245–246.

166. Пат. 2361937 Россия, МПК C22B 11/00, 3/06, 3/18. Способ подготовки упорных золотосодержащих сульфидных руд и концентратов к выщелачиванию / Секисов А.Г., Резник Ю.Н., Шумилова Л.В., Зыков Н.В., Лавров А.Ю., Королев В.С., Конарева Т.Г. (Россия). - № 2007145306/02; заявл. 06.12.2007; опубл. 20.07.2009, Бюл. № 20.

167. Котляр Ю.А. Металлургия благородных металлов / Ю.А. Котляр М.А. Мерекутов, Л.С. Стрижко. – В 2-х кн. Кн. 2. М.: Руда и металлы, 2005. – 392 с.

168. Мосинец В.Н. Перспективы подземного и кучного выщелачивания золота из гидротермальных и россыпных месторождений / Мосинец В.Н. // Горный журнал. – 1996. – № 11. – С.108–111.

169. Пивоваров А.А. Термодинамический анализ химических превращений в "активированных" плазмой водных растворах хлорида натрия / А.А. Пивоваров, Н.В. Николенко, Р.И. Захаров, А.П. Тищенко, А.В. Кравченко // Вопросы химии и химической технологии. – 2012. – № 3. – С. 127–133.

170. Пивоваров А.А. Получение окислителей способом плазменной обработки водных растворов хлорида натрия / А.А. Пивоваров, Р.И. Захаров, А.Н. Калашникова, Н.В. Николенко // Вопросы химии и химической технологии. – 2014. – № 3. – С. 88–94.

171. Пат. 2282670, МПК⁶ C22B 3/04, 11/00. Способ выщелачивания полезных компонентов и выщелачивающий раствор для его осуществления / Мушта В.М., Певгов В.Г., Доброскокин В.В., Гончарко Е.В. (Россия). - № 103740/02 ; заявл. 14.02.05; опубл. 27.08.2006, Бюл. № 24.

172. Пат. 105579 Україна, МПК (2014.01) C22B 11/08, C01G 7/00. Спосіб підготовки упорних золотовмісних сульфідних руд та концентратів до вищелачування / Пивоваров О.А., Воробйова М.І., (Україна) ; заявник та патентовласник ДВНЗ УДХТУ - № а 2013 02176 ; заявл. 21.02.13; опубл. 26.05.14, Бюл. № 10.

173. Лодейщиков В.В. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд: В 2-х томах. - Иркутск: ОАО «Иргиредмет», 1999. Т. 1 – 342 с.

174. Lodeischikov V.V. Problems of cost-effective use of complex ores // Proceedings of «XXIV International Mineral Processing Congress» (Beijing, China, 24-28 sept. 2008), № Vol. 2. – P. 1710–1719.

175. Лодейщиков В.М. Аммиачное цианирование медистых золотых руд / В.М. Лодейщиков, О.Д. Хмельницкая., Г.И. Войлошников // Цветные металлы. – 2010. – № 8. – С. 37–41.

176. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, Инженеров и врачей. В 3-х томах. Том 3. Неорганические и элементаргани-

ческие соединения. Под ред. М.В. Лазарева, И.Д. Гадаскиной. - Л.: Химия, 1977. – 608 с.

177. Deschênes G. The Treatment of Gold Ores / G. Deschênes; D Hodouin, L Lorenzen // Processing of the Int. Symp. (August 21-24, 2005, Calgary, Canada). – Canada: 2005. – P. 248–260.

178. Пат. 689190 US. C22B 43/00. Process of precipitating and recovering precious metals from their solutions / Hunt, В. заяв. та патентовл. Hunt, В ; заявл. 15.08.1990; опубл. 15.12.1901, Бюл. № 26.

179. Металлургия благородных металлов: Учебник, В 2-х кн./ Ю.А. Котляр, И.А. Меретуков, Л.С. Стрижко - М.: МИСИС., Руда и металлы, 2005. – 340 с.

180. Сергеева А.Н. Термогравиметрическое исследование аминокциановых комплексов меди / А.Н. Сергеева, Л.И. Павленко // Журн. неорг. химии. 1967. – Т. 12. – № 12. – С. 3295–3299.

181. Коблов А.Ю. Цианирование золотомедных концентратов / Коблов А.Ю., Дементьев В.Е. // Научные основы и современные процессы комплексной переработки труднообогатимого минерального сырья: (Плаксинские чтения). – Казань. – 2010. – С. 320–323.

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

183. Коблов А.Ю. Использование аммиака для минимизации воздействия меди на процесс цианирования золотомедных руд / А.Ю. Коблов, В.Е. Дементьев // Цветные металлы Мибири - 2009: сборник докл. I Международ. конг. - Красноярск, 2009 – С. 567–571.

184. Плаксин И.Н. Metallurgy благородных металлов / И.Н. Плаксин. - Metallurgizdat, 1958. – 350с.

185. Adams M.D. Preg-robbing minerals in gold ore and residues. In: Hidden Wealth / M.D. Adams, S.J. Swaney, J. Friedl, F.E. Wagner // Mining and Metallurgy. – 1996. – № 5. – P. 163–172.

186. Плаксин И.Н. Растворимость цианистой меди в растворах цианистого натрия и калия / И.Н. Плаксин, Ц.Э. Фишкова // Сборник научно-исследовательских работ по металлургии золота. – 1936. – № 2. – С. 46–62.

187. Владимирова М.Г. Физико-химические константы, характеризующие образование и состав цианистых комплексов двухвалентной меди / М.Г. Владимирова, И.А. Каковский // ЖПХ. – 1950. – №6. – С. 580–598.

188. Penneman R.A. Infrared Absorption Studies of Aqueous Complex Ions: Cyanide Complex of Cu (I) in Aqueous Solution / R.A. Penneman, L.H. Jones // J.Chem.Phys. – 1956. – №2. – P. 293–296.

189. Penneman R.A. Infrared Complexes of Mercury, Cadmium and Zinc / A. Penneman, L.H. Jones // J. Inorg. Nuclear Chem. – 1961. – № 1. – P. 19–31.

190. Sarla M. Oxidation of cyanide in aqueous solution by chemical and photochemical process / M. Sarla, M. Pandit, D.K. Tyagi, J.C. Kapoor // Journal of Hazardous Materials. – 2004. – Vol. 116, № 1–2. – P. 49–56.

191. Плаксин И.Н. Металлургия благородных металлов / И.Н. Плаксин. М.:– Металлургиздат, 1958. – 240 с.

192. Поташников Ю.М. О механизме растворения высшего сульфида меди в цианистых растворах / Ю.М. Поташников, И.А. Каковский // Цветная металлургия. – 1962. – № 6. – С. 62–65.

193. Каковский, И.А. О некоторых особенностях растворения Cu_2S в присутствии кислорода / Ю.М. Поташников, И.А. Каковский // Докл. АН СССР. – 1962. – Т. 145, №6. – С. 1311–1313.

194. Каковский И.А. Термодинамика и кинетика гидрометаллургических процессов / И.А. Каковский, С.С. Набойченко. – Алма-Ата: Наука, 1986. – 157с.

195. Ларин В.И. Процесс химического растворения меди в аммиачных растворах / В.И. Ларин [и др.] // Вестник Харьковского нац. Ун-та. – 2006. – 14(37). – С. 245–257.

196. Справочник по электрохимии / Под. ред. А.М. Сухотина. - Л.: Химия, 1981. – 488 с.

197. Muir D.M. A review of the selective leaching of gold from oxidised copper–gold ores with ammonia–cyanide and new insights for plant control and operation / D.M. Muir // Minerals Engineering. – 2011. – Vol. 24, № 6. – P. 576–582.

198. Luo R. Overall equilibrium diagrams for hydrometallurgical systems: copper–ammonia–water system / R Luo // Hydrometallurgy. – 1987. – № 17 (2), – P. 177–200.

199. Jeffrey M.I. A kinetic and electrochemical study of the ammonia cyanide process for leaching gold in solutions containing copper / M.I. Jeffrey, L. Linda, P.L. Breer, C.K. Chu / Minerals Engineering. – 2002. – Vol. 15, № 12. – P. 1173–1180.

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

201. Adams M.D. Advances in Gold Ore Processing / M.D. Adams: Elsevier: – 2005. – 994 p.

202. Коблов А.Ю. Разработка технологии переработки пирит-тенантиновых руд : дисс. ... к.т.н. : 05.16.02 : защищена 9.12.10 : утв. 03.06.11. Коблов Аркадий Юрьевич / Иркутск – 2010. – 138 с.

203. Хи В. Gold cyanidation with the ammonia/cyanide leach system - an electrochemical study / В. Хи, D.M. Muir, S.R. La Brooy, P. Singh // In: Proceedings, 8th Australasian Electrochemical Conference, Auckland. Royal Australian Chemical Institute, Melbourne, 1992. – P. 285–290.

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

205. Петере Д. Химическое разделение и измерение. Теория и практика аналитической химии. В двух книгах. / Пер. с англ. под. ред. П.К. Агасяна, – М.: Химия, 1978. – 816 с.

206. Морчаевский А.Б. Термодинамические расчеты в металлургии. Справ. Изд. / А.Б. Морчаевский, И.Б. Сладков. – М.: Металлургия, 1985. – 136 с.

207. Півоваров О.А. Кінетика розчинення дорогоцінних металів в плазмохімічно активованих розчинах в присутності домішок гідрооксиду амонію / О.А. Півоваров, М.І. Воробйова // Вопросы химии и химической технологии. – 2012. – № 4. – С. 121–123.

208. Пивоваров А.А. Влияние гидрооксида аммония на эффективность переработки рудных концентратов плазмохимически активированными растворами / А.А. Пивоваров, М.И. Воробьева // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2013. – № 1. – С. 20–27.

209. Пат. 101780 Україна, МПК (2013.01) C22B 11/08. Спосіб вилучення золота з мідьвмісних сульфідних концентратів / Півоваров О.А., Воробйова М.І. (Україна) ; заявник та патентовласник Півоваров О.А., Воробйова М.І. – № а 2012 06141 ; заявл. 21.05.12; опубл. 25.04.13, Бюл. № 8.

210. Півоваров О.А. Роль домішок аміаку в процесі переробки упорних рудних концентратів плазмохімічно активованими розчинами / О.А. Півоваров, М.І. Воробйова // Сучасні проблеми біології, екології та хімії : тези доп. 3-ї Міжн. конф. (Запоріжжя, 11–13 травня 2012 р.). – Запоріжжя: ЗНУ, 2012. – С. 504–505.

211. Шадрунова И.В. Совершенствование технологии извлечения меди из медьсодержащих промышленных растворов / И.В. Шадрунова, М.В. Рыльникова, Е.А. Емельченко, Н.Н. Старостина, А.В.Сизиков // докл. на научном симпозиуме «Неделя горняка–2001», Москва, 29 янв. – 2 фев., 2001. Горн. Инф.–анал. Бюл. Моск. Гос. горн. ун–т. – 2001. – № 9. – С. 43–47.

212. Пат. 2157417 Россия C22B 7/00. Способ утилизации медьсодержащих отходов / Балашов В.Л., Космынин А.С., Игонтов В.Г., Кирьяно-

ваЕ.В.МПК Самар.гос. техн. ун–т, № 96112805/02; Заявл. 18.06.1996; Опубл. 10.10.2000.

213. Алыков Н.М. Очистка воды от ионов аммония / Н.М. Алыков, Т.В. В.Г. Забабурина, А.Г. Забабурина / Экология и промышленность. – 2003. – №10. – С. 20–22.

214. Линеви́ч С.Н. Комплексная технология очистки и обеззараживания природных подземных вод от сероводорода, аммиака, железа и уго́лекислоты / С.Н. Линеви́ч, Г.В. Шишло // Нов. технол. и оборуд. в водоснабж. и водоот- ведении. – 2005. – №5. – С. 111–116.

215. Bolan N.S. Removal of ammonium ions from ferruginous effluent by zeolite / N.S. Bolan, C. Mowatt, D.C. Adriano, J.D. Blennerhassett // Commun. Soil Sci. and Plant Anal. – 2003. – Vol. 34, № 13–14. – P. 1861–1872.

216. Sprynskyy M. Ammonium removal from aqueous solution by natural zeolite, transcarpathian mordenite, kinetics, equilibrium and column tests / M. Sprynskyy, M. Lebedynets, R. Zbytniewski, J. Namiesnik, B. Buszewski. // Separ. And Purif. Technol.. – 2005. – Vol. 46, № 3. – P. 155–160.

217. Mines R. Biological treatment of a high strength nitrogenous wastewater / R. Mines, J. Environ // Sci. and Health. A. – 1997. – Vol. 32, № 5. – P. 1353–1375.

218. Locke B.R. Electrohydraulic Discharge and Nonthermal Plasma for Water Treatment / B.R. Locke, M. Sato, P. Sunka // Ind. Eng. Chem. Res. 2006 – Vol. 45. – P. 882–905.

219. Alfafara C.G. Electrolytic removal of ammonia from brine wastewater: Scale-up, operation and pilot-scale evaluation. / C.G. Alfafara, T. Kawamori, N. Nomura, M. Kiuchi, M. Matsumura // J. Chem. Technol. and Biotechnol. – 2004. – Vol. 79, №3. – P. 291– 298.

220. Фролова Л.А. Технология очистки никельсодержащих сточных вод / Л.А. Фролова, Е.В. Цепич // Хімічна технологія: наука та виробництво : тези доповідей І Всеукр.наук.–тех. конф. (Шостка, 7-9 листопада 2011 р.). – Суми, 2011. – С. 45.

221. Пивоваров А.А. Извлечение ионов поливалентных металлов из сточных вод гальванических производств плазмохимическим методом / А. А. Пивоваров, О. В. Сергеева // Вестник Национального технического университета «ХПИ». – 2003. – № 14. – С. 77–84.

222. Чмыленко Ф.А. Кинетика и разрушение цианидов в промышленных сточных водах неравновесной низкотемпературной плазмой / Ф.А. Чмыленко, А.А. Пивоваров, Т.М. Деркач, А.С. Каташинский // Плазмотехнология - 95: Сб. науч. Тр. – Запорожье, 1995. – С. 41–44.

223. Pivovarov A.A. Contact nonequilibrium plasma as a tool for treatment of water and aqueous solutions: Theory and practice / A.A. Pivovarov,

A.V. Kravchenko, A.P. Tishchenko, N.V. Nikolenko, O.V. Sergeeva, M.I. Vorob'eva, S.V. Treshchuk // Russian Journal of General Chemistry. – 2015. – Vol. 85, Issue 5. – P. 1339–1350.

224. Пивоваров А.А. Механизм восстановления цианидов серебра в водных растворах под действием низкотемпературной плазмы / А.А. Пивоваров, О.В. Сергеева, А.П. Тищенко, А.С. Каташинский // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – № 5. – С. 28–30.

225. Botza M.M. Cyanide treatment: Physical, chemical and biological processes. / M.M. Botza, T.I. Mudderb, A.U. Akcilc // Developments in Mineral Processing. – 2005. – Vol. 15. – P. 672–702.

226. Пат. 79696 Україна, МПК (2013.01) C22B 11/00, C22B 3/44; C25C 1/20. Спосіб очищення золотовмісного ціаністого розчину / Пивоваров О.А., Воробйова М.І. (Україна) ; заявник та патентовласник ДВНЗ "Укр. держ. хім. - техн. ун-т." – № и 2012 13364 ; заявл. 23.11.12; опубл. 25.04.13, Бюл. № 8.

227. Пивоваров А.А. К вопросу о рациональном использовании воды в золотоперерабатывающей промышленности / А.А. Пивоваров, М.И. Воробьева // Вода: проблемы и решения : тезисы доклад. 10-й Междунар. конф. (Днепропетровск, 21 сентября 2012 г.). - Днепропетровск: ДГАУ, 2012. – С. 73–74.

228. Розробка технологій на основі контактної нерівноважної низькотемпературної плазми в хімічній та природоохоронній галузі [Текст]: звіт про НДР (заключ) : № 14120290 / Укр.держ.хім.-технолог. ун-т ; кер. Пивоваров О. А.; виконав.: Воробйова М. І. та [ін.] – Дніпропетровськ, 2013. – 185 с. - № ДР 0112U2064.

229. Pivovarov A.A. Cold Plasma as a New Tool for Purification of Wastewater Proceeding of the NATO Advanced Research Workshop on Modern Tools and Methods of Water Treatment for Improving Living Standards / A.A Pivovarov, A.P. Tischenko // Translation from the English Language edition Copiyright © 2005 Springer, The Netherlands as a part of Springer Science+Business Media All Rights Reserved. Chinese Translation Copyright © China Meteorological Press 2009 All Rights Reserved – P. 148 – 153

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

КНП – контактна нерівноважна низькотемпературна плазма
НЩК – низькощільні кластери
ВЩК – високощільні кластери
ЛП – лінія поглинання
ПРС – плазмово-рідинна система
ОВП – окисно-відновний потенціал
ВЗМО – вища зайнята молекулярна орбіталь
НЗМО – вища зайнята молекулярна орбіталь
ІРЗ – індекс реакційної здатності
НВЧ – надвисокочастотна
МІО – магнітно-імпульсна обробка
ГДК – гранично допустима концентрація
ДТГ – диференційна лінія витрати маси
ДТА – диференційна крива нагрівання
 ΔG° – вільна енергія Гіббса
I – щільність струму в електричному ланцюгу
N – ступінь розбавлення води
n – число електронів
 φ° – стандартний окислювальний потенціал
 a_{Ox} – активність окисника
 a_{Red} – активність окисника
F – число Фарадея
V – швидкість розчинення
X – ступінь вилучення
 $\rho_{\beta.}$ – мольна густина реагенту
 r_0 – початковий радіус частки
b – стехіометричний коефіцієнт
 k_g – коефіцієнт масопередачі
 C_A – концентрація речовини A
r – радіус ядра частинки, що не вступає в хімічну взаємодію з реагентом
M – молекулярна маса реагуючої речовини
D – коефіцієнт дифузії речовини
 K_r – коефіцієнт дифузії через плівку газу
 P_r – концентрація газу в газовій фазі

P_p – концентрація кисню в приграничному шарі газу
 K_p – коефіцієнт дифузії через рідку приграничну плівку
 C_r – концентрація розчиненого кисню в приграничному шарі рідини
 C_p – концентрація розчиненого кисню всередині рідкої фази
 P – площа поверхні окислення
 dC/dx – градієнт концентрації
 δ – товщина дифузійного шару

ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК

А

Acidithiobacillus ferrooxidans, 31

Acidithiobacillus thiooxidans, 31

А

Активация, 37

Активність, 23, 28

Аміачноціанідний розчин, 146–147, 153, 155, 156–159

Аміак, 144, 148, 151–154, 164

Аналіз, 16–22, 24, 31, 34–35, 38, 48, 55, 57, 63, 66, 75, 79, 90, 95, 105–107, 111, 113, 121, 126, 130–131, 135, 143, 159, 162

Анод, 29, 30, 32–33, 35–36, 39–41

Атомарний кисень, 30

Б

Бікарбонати, 52

В

Вилуговування 10, 15, 23–24, 28–31, 38, 54–55, 106–110, 127–131, 132, 135–137, 140–141

Вилучення, 75, 81, 84, 85, 87, 88–91, 93, 100, 102–105, 106, 142, 143, 159–162, 163, 165, 169, 172, 173

Г

Гіпохлорит, 127, 137, 138, 139

Границя розділу фаз, 34

Гідроксид, 15, 22, 29, 31,

Д

Дисперсне золото, 11

Дериватограма, 17, 18

Е

Електорліз, 29–31, 37, 39, 48, 54

Електропровідність, 28, 42

Енергія Гіббса, 59, 61, 65

Енергія активації, 93,99
Екстракція, 123

Ж

Жорсткість, 49

З

Золото, 9–16, 21–24, 29–30, 38, 53–55, 106, 115, 125, 135, 142–144, 146 – 148, 149, 153, 157–159, 162, 164, 168, 172, 174

І

Іонізація, 34
Іони, 13, 41–42, 48
ІЧ – спектри, 17, 18

К

Катод, 29–30, 32, 34–35, 41–42, 46, 48
Квантово-хімічні розрахунки, 26, 76
Кінетика, 85, 93, 97
Кластер, 15–14, 24–28, 38, 53
Кластери води, 26, 28
Константа, 63, 73, 91, 97, 99

М

Метод, 10, 13, 19, 23–24, 29–31, 37–39, 41–42, 45, 66, 75–79, 81, 84, 88–89, 93, 105–110, 127, 131, 137,
Механізм, 24, 43, 45, 85, 102, 106, 131, 108, 149, 150–153, 156, 166,
Мідь, 142–144, 149–150, 153, 154, 164
Мінерали-носії, 22
Модель, 56, 67, 94–95, 100–102
Мокре подрібнення, 116, 120
Морфологія, 20, 119

Н

Наночаски, 12,13

О

Оброблені плазмохімічно, 38, 48, 50, 53, 54–55

Очищення, 164, 165, 167

П

Пероксид водню, 57, 67–68, 58–59, 70, 90, 103–104

Питома швидкість, 67, 68

Подібнення, 106–108, 111–113, 115–118

Пори, 115, 116, 123, 129, 131

Поруватість, 126, 140

Потенціал, 56–59, 62, 63,

Плазма 32, 34, 37, 41

Плазмово рідинна система, 22

Плазмохімічні процеси, 32

Р

Радіус пор, 115, 116

Радикали, 30, 35, 43

Реактор, 31, 39, 41,

Родовища, 9–10, 16–20, 22, 54, 107

Руди срібловмісні, 9, 15

Розчинення, 35, 41, 54–56, 65–73, 85, 88, 93–96, 99, 128–129, 144–151, 157–159, 171

С

Срібло, 15, 18, 23, 135, 142, 151

Т

Тліючий розряд, 32, 34, 37

У

Ультрафіолет, 28–30,

Ц

Ціанування, 15, 21–24, 28, 73, 74, 84

Ціанід, 56–57, 62–74, 87, 106, 111, 123, 124–126, 132, 135, 142–151, 153–155, 157–159, 165–169

Ч

Частинки, 11, 13, 42, 94–97, 99, 130–131

Наукове видання

Піоваров О. А., Скиба М. І.

**ВИКОРИСТАННЯ КОНТАКТНОЇ
НЕРІВНОВАЖНОЇ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОЇ
ПЛАЗМИ В ГІДРОМЕТАЛУРГІЙНІЙ
ПРОМИСЛОВOSTІ**

Монографія

Формат 60х84/16. Умовн. друк. арк.
11,86. Тираж 50 пр. Зам № 8748.

Видано та віддруковано в ТОВ «Акцент ПП»
вул. Ларіонова, 145, м. Дніпропетровськ, 49052
тел. (056) 794-61-04(05)

*Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
серія ДК № 4766 від 04.09.2014.*