

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.59+546.214+546.216—325

К ВОПРОСУ ИНТЕНСИФИКАЦИИ РЕАКЦИИ
 ЦИАНИРОВАНИЯ ЗОЛОТА

Г. С. ЧТЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 4 XII 1979

Установлена возможность увеличения скорости реакции цианирования золота в присутствии озона в виде озono-воздушных смесей. С целью оптимизации построена математическая модель процесса, включающая и реакции окисления цианида калия. Рассчитана максимальная скорость реакции цианирования металла в условиях, когда в конце реакции концентрация цианида калия практически равна нулю.

Табл. 2, библи. ссылок 8.

Реакция была предложена Багратионом и широко применяется в гидрометаллургии золота. Сдвиг равновесия в сторону растворенного цианистого комплекса осуществляется благодаря высокой прочности образовавшегося соединения. Значение константы диссоциации при 25° оценивается в $1,1 \cdot 10^{-41}$ [1]. Интерпретация значений кинетических параметров этой реакции, установленных с помощью экспериментальной методики, обеспечивающей получение воспроизводимых данных [2], подтверждает приемлемость стадийного характера механизма реакции цианирования золота, предсказанного Бодлендером [3].

Методу извлечения золота из рудных концентратов, в основе которого лежит приведенная реакция, приписывается ряд недостатков принципиального характера, в частности, низкая скорость извлечения золота в раствор и вопрос обезвреживания высокотоксичных производственных сточных вод. Этим и объясняется проведение многочисленных исследований, направленных на устранение этих недостатков. Они направлены к изысканию нового высокоэффективного комплексообразователя или к изучению влияния нового окислителя на процесс комплексообразования золота. В частности, была сделана попытка установить возможность применения таких широко признанных окислителей как перекись водорода, перекись натрия, ион трехвалентного железа и т. д. в процессе извлечения золота в кислый раствор тиокарбамида [4]. В патентной лите-

ратуре имеется сведение о целесообразности применения озона в процессе образования тиокарбамидного комплекса золота и серебра [5]. Изучены химизм и возможность применения последнего окислителя в процессе обезвреживания сточных вод золоторудных комбинатов [6].

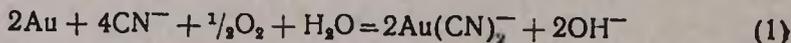
В настоящей работе приведены экспериментальные данные количественного характера, подтверждающие возможность применения озона в виде озono-воздушных смесей в реакции цианирования золота.

Экспериментальные данные и обсуждение результатов

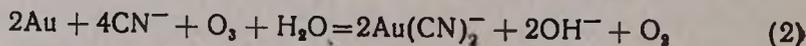
Изучение кинетики цианирования золота под действием воздуха или озono-воздушных смесей проводилось методом последовательного исключения внешних факторов процесса в реакторе барботажного типа, снабженном водяной рубашкой с целью сохранения изотермичности процесса. В нижней части реактора был помещен фильтр Шотта (№ 2), обеспечивающий эффективность барботирования газовой смеси, расход которой контролировался реометром. Концентрация озона определялась иодометрическим, а золота—экстракционно-фотометрическим методами [7]. Исходную концентрацию ионов циана в растворе и их расход в ходе процесса устанавливали аргентометрическим методом [8].

Объектом исследования был выбран характерный рудный концентрат сульфидного типа, в котором количество серебра составило 92,5, а золота—101 г/т. Концентрат подавался в реактор в мелкодисперсном состоянии (через сито № 100). Измерения проводились при постоянной температуре (25°), расход газовой смеси—30 л/час, соотношение Т : Ж = 1 : 50.

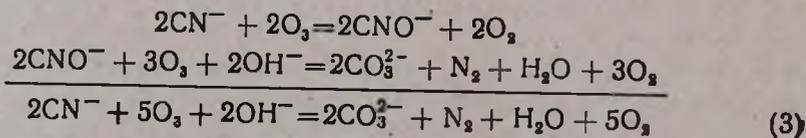
В ходе установления динамики извлечения золота в раствор в присутствии озono-воздушной смеси выяснилось, что начальная скорость извлечения золота превышает аналогичное значение в случае воздуха при идентичных внешних условиях. Очевидно, с реакцией извлечения золота в присутствии кислорода



протекает второй процесс, где растворение металла осуществляется за счет озона:



Одновременно наблюдалось закономерное уменьшение концентрации цианида калия в растворе вследствие окисления соли синильной кислоты под действием второго окислителя—озона.



В случае параллельно идущих реакций противоположного характера оптимальным необходимо считать сочетание таких исходных концентраций озона и цианида калия, которые обеспечили бы максимальную скорость и глубину извлечения металла с условием, что в конце процесса концентрация цианида калия стремилась бы к нулю. Постановка задачи определила необходимость построения математической модели всего процесса на основании экспериментальных данных.

Кинетика окисления цианида калия на основании экспериментальных данных должна удовлетворять уравнению вида

$$-\frac{dC_{\text{KCN}}}{dt} = C_{\text{KCN}} f_1(C_{\text{O}_3}) \quad (4)$$

где C_{KCN} — текущая концентрация цианида калия, моль/л; C_{O_3} — концентрация озона в озono-воздушной смеси, моль/л. В уравнении (4) коэффициент пропорциональности отнесен к функции $f_1(C_{\text{O}_3})$. Здесь не учтен расход цианида калия на комплексообразование золота ввиду его незначительного количества. В интегрированном виде при $[C_{\text{O}_3}] = \text{const}$ в течение данного опыта уравнение (4) имеет следующий вид:

$$C_{\text{KCN}}(t) = C_{\text{KCN}}^0 \exp[-f_1(C_{\text{O}_3}) \cdot t] \quad (5)$$

Функция $f_1(C_{\text{O}_3})$ была получена на основании вариаций исходной концентрации озона в процессе цианирования золота. По этим данным выведено эмпирическое уравнение вида

$$f_1(C_{\text{O}_3}) = 0,1858 \cdot 10^{-3} (C_{\text{O}_3})^{0,26} \quad (6)$$

В табл. 1 приведены экспериментальные данные функции $f_1(C_{\text{O}_3})$, которые подтверждают справедливость полученного уравнения (6).

Общее дифференциальное уравнение кинетики извлечения золота в раствор в присутствии и в отсутствие озона на основании стехиометрии (1) и (2) имеет вид

$$\frac{dC_{\text{Au}}}{dt} = (1 - C_{\text{Au}}) \cdot [f_2(C_{\text{O}_3}) + b] f_3[C_{\text{KCN}}(t)] \quad (7)$$

где $100 \cdot C_{\text{Au}}$ — процент растворенного золота, b — постоянная, учитывающая влияние кислорода на процесс извлечения золота

Обозначим:

$$f_2(C_{\text{O}_3}) + b = \psi \text{ и } f_1(C_{\text{O}_3}) = a$$

Подставляя значения ψ и a , и значения C_{KCN} из уравнений (5) в (7), получим

$$\frac{d(1 - C_{\text{Au}})}{1 - C_{\text{Au}}} = -\psi f_3 [C_{\text{KCN}}^0 \cdot e^{-at}] dt \quad (8)$$

Таблица 1

Экспериментальные данные функции $f_1(C_{\text{O}_3})$

Концентрация озона, моль/л · 10 ⁴	$f_1(C_{\text{O}_3})$
0	0
0,60	—
1,00	0,18 · 10 ⁻³
1,20	—
1,30	—
1,40	—
1,45	0,41 · 10 ⁻²
1,60	—
1,70	—
1,75	0,20 · 10 ⁻¹

После интегрирования (8) в интервале от 0 до t :

$$\ln(1 - C_{Au}) = -\psi \int_0^t f_3 [C_{KCN}^0 \cdot e^{-at}] dt, \quad (9)$$

или

$$C_{Au}(t) = 1 - \exp \left\{ -\psi \int_0^t f_3 [C_{KCN}^0 \cdot e^{-at}] dt \right\} \quad (10)$$

В уравнении (10) эмпирическая функция $f_3 [C_{KCN}^0 \cdot e^{-at}]$ характеризует скорость растворения золота в зависимости от концентрации $C_{KCN}(t)$. Анализ экспериментальных данных показал, что функция $f_3 [C_{KCN}^0 \cdot e^{-at}]$ описывается сложной кривой, хорошо аппроксимируемой тремя прямыми линиями. Для каждого участка справедливо общее уравнение вида

$$f_3(C_{KCN}) = \beta + \eta C_{KCN}$$

или отдельных участков

$$f_3(C_{KCN}) = \beta_1 + \eta_1 C_{KCN} = 0 + 0,0315434 \cdot C_{KCN} \quad \text{участок I} \quad (11)$$

$$f_3(C_{KCN}) = \beta_2 + \eta_2 C_{KCN} = -0,0284 + 3,5 \cdot C_{KCN} \quad \text{участок II} \quad (12)$$

$$f_3(C_{KCN}) = \beta_3 + \eta_3 C_{KCN} = 0,0128 + 0,07 \cdot C_{KCN} \quad \text{участок III} \quad (13)$$

Начальная стадия растворения золота описывается уравнением (10) при подстановке эмпирического выражения (13), последующие стадии — соответственно выражений (11) и (12).

Исходя из вышеизложенного, $f_3(C_{KCN})$ для отдельных участков будет иметь вид

$$\int_0^t f_3 [C_{KCN}(t)] dt = \int_0^t [\beta_3 + \eta_3 C_{KCN}(t)] dt \quad \text{для участка III} \quad (14)$$

$$\int_0^t f_3 [C_{KCN}(t)] dt = \int_0^{t_1} [\beta_2 + \eta_2 C_{KCN}(t)] dt + \int_{t_1}^t [\beta_3 + \eta_3 C_{KCN}(t)] dt \quad (15)$$

для участка II

$$\int_0^t f_3 [C_{KCN}(t)] dt = \int_0^{t_1} [\beta_3 + \eta_3 C_{KCN}(t)] dt + \int_{t_1}^{t_2} [\beta_2 + \eta_2 C_{KCN}(t)] dt +$$

$$+ \int_{t_2}^t \eta_1 C_{KCN}(t) dt. \quad \text{для участка I} \quad (16)$$

После интегрирования уравнений (14), (15) и (16) с учетом выражений (11), (12) и (13) соответственно получим:

$$C_{Au}(t) = 1 - \exp \left\{ -\psi \left[0,0128t + 0,07 \frac{C_{KCN}^0}{\alpha} - 0,07 \frac{C_{KCN}^0}{\alpha} \cdot e^{-\alpha t} \right] \right\} \quad (17)$$

$$C_{Au}(t) = 1 - \exp \left\{ -\frac{\psi}{\alpha} \left[0,22338 + 0,0412 \ln C_{KCN}^0 + \right. \right. \\ \left. \left. + 0,07 C_{KCN}^0 - 0,0287 \cdot t - 3,5 C_{KCN}^0 \cdot e^{-\alpha t} \right] \right\} \quad (18)$$

$$C_{Au}(t) = 1 - \exp \left\{ -\frac{\psi}{\alpha} \left[0,0585095 + 0,0128 \ln C_{KCN}^0 + \right. \right. \\ \left. \left. + 0,07 C_{KCN}^0 - 0,0315434 C_{KCN}^0 \cdot e^{-\alpha t} \right] \right\} \quad (19)$$

Уравнения (17), (18) и (19) могут быть использованы для непосредственных расчетов после определения вида функции $\psi = b + f_2(C_{O_3})$.

Величина b определяется из серии опытов, где $C_{O_3} = 0$, следовательно, $f_2(0) = 0$ и $b = 0,345856$. Вид функции ψ возможно установить из серии опытов, в которых варьировалась исходная концентрация озона.

Следовательно,

$$f_2(C_{O_3}) = 0,2062 (C_{O_3})^{3,3844}$$

и

$$\psi = 0,345856 + 0,2062 (C_{O_3})^{3,3844} \quad (20)$$

Сравнительная оценка расчетных и экспериментальных данных, подтверждающих справедливость выведенных уравнений, приводится в табл. 2.

Таблица 2

Сравнительная оценка экспериментальных и расчетных данных, полученных из уравнений (17), (18), (19)

Номер рас- считанного уравнения	Концентрация озона, C_{O_3} , моль/л · 10 ⁴	Исходная кон- центрация KCN, моль/л	Значение α	Значение ψ	Количество извлеченного Au, %	Время извлечения золота, мин							
						0	30	60	120	180	240	300	∞
19	0	0,0278	0	0,345856	Сэксп.	0	14,8	25,0	44,5	59,5	68,9	78,1	—
					Срас.	0	14,2	26,4	44,8	60,0	70,5	78,4	100
18, 19	1,45	0,0278	0,00415	1,071000	Сэксп.	0	38,1	59,7	83,9	90,3	97,1	97,2	—
					Срас.	0	37,5	60,6	84,1	91,0	97,0	97,5	100
17, 18, 19	1,45	0,0138	0,00415	1,071000	Сэксп.	0	36,2	54,5	68,1	69,2	—	—	—
					Срас.	0	35,6	55,7	67,8	68,6	—	—	69,9
17	1,75	0,0138	0,02000	1,716200	Сэксп.	0	30,7	32,6	32,7	—	—	—	32,8
					Срас.	0	31,5	32,2	32,7	—	—	—	32,9

Данные табл. 2 показывают приемлемость модели изучаемого процесса: окисление цианида калия в присутствии озона в соответствии с уравнением (5), извлечение золота в присутствии и в отсутствие второго окислителя в соответствии с уравнениями (17), (18) и (19).

Задачу оптимизации процесса можно сформулировать следующим образом. Необходимо привести систему из некоторого начального состояния в конечное в течение минимального времени. С этой целью обозначим $x_1 = 1 - C_{Au}$; в ходе процесса X_1 изменяется от 1 до δ (минимальная величина нерастворенного золота). δ задается. Вторая координата $X_2 = C_{KCN}(t)$ изменяется от величины C_{KCN}^0 до ε , также задаваемой заранее.

Управление процессом производится с помощью величин $u_1 = C_{O_3}$ и $u_2 = C_{KCN}$, т. е. в новых обозначениях уравнения (4) и (7) будут иметь вид

$$\frac{dx_2}{dt} = -x_2 \alpha(u_1) \quad (21)$$

$$\frac{dx_1}{dt} = -x_1(u_1) \psi f_2(x_2) \quad (22)$$

С этой целью начальные состояния характеризуются условиями

$$X_1 = 1; \quad 0 < X_2 \leq 0,03,$$

а конечное

$$0 < X_1 \leq \delta; \quad 0 < X_2 \leq \varepsilon$$

После интегрирования (21) имеем

$$x_2 = u_2 \exp\{-\alpha(u_1) \cdot t\} \quad (23)$$

Управление процессом производится при следующих ограничениях:

$$0 \leq u_1 \leq 1,95; \quad 0 \leq u_2 \leq 0,03; \quad u_2 = \text{const}$$

При данных ограничениях и обозначениях уравнения (5) и (17), (18) и (19) будут иметь следующий вид:

$$x_1(t) = \exp\left\{-\frac{\psi}{\alpha} \left[\beta_2 \ln 1,5 + \beta_3 \ln \frac{u_2}{0,012} + \eta_3(u_2 - 0,012) + \right. \right. \\ \left. \left. + 0,004\eta_2 + 0,003\eta_1 - \eta_1 u_2 \cdot e^{-\alpha t} \right] \right\} \quad \text{для участка I} \quad (25)$$

$$x_1(t) = \exp\left\{-\frac{\psi}{\alpha} \left[(\beta_2 - \beta_3) (\ln 0,012 - \ln u_2) + \eta_3 u_2 + 0,012(\eta_2 - \eta_3) + \right. \right. \\ \left. \left. + \alpha \beta_2 t + \eta_1 u_2 e^{-\alpha t} \right] \right\} \quad \text{для участка II} \quad (26)$$

$$x_1(t) = \left(\frac{0,012}{u_2} \right)^{\frac{u_2}{\alpha}} \exp \left\{ -\frac{\gamma_2}{\alpha} (u_2 - 0,012) \right\} \text{ для участка III} \quad (27)$$

обозначим:

$$\mu = \beta_3 \ln \frac{u_2}{0,012} + \beta_2 \ln 1,5 + \gamma_3 u_2 + 0,008 \gamma_1 + 0,004 \gamma_1 - 0,0122 \gamma_3$$

и подставляя значения β_i и γ_i из уравнений (11), (12), (13) получим

$$\mu(u_2) = 0,0128 \ln u_2 + 0,07 u_2 + 0,0585 i \quad (28)$$

Если обозначить $\frac{\psi(u_1)}{\alpha(u_1)} = \varphi(u_1)$, то с учетом (28) получим

$$x_1(t) = \exp \left\{ -\varphi(u_1) [\mu(u_2) - \gamma_1 u_2 e^{-\alpha(u_1)t}] \right\} \quad (29)$$

$$\delta = e^{-\varphi \mu} \cdot \exp \{ \gamma_1 u_2 \varphi(u_1) \cdot e^{-\alpha t} \} \quad (30)$$

если $t \rightarrow \infty$, то $\delta \rightarrow e^{-\varphi \mu}$.

Последнее обстоятельство накладывает дополнительное ограничение на управление процессом, которое необходимо добавить к (24). Ограничение будет иметь вид

$$\delta \geq e^{-\varphi(u_1)\mu(u_2)} \quad (31)$$

Это ограничение означает, что каждая пара u_1 и u_2 определяет некоторое значение δ_{\min} и в дальнейшем при любых значениях времени (t) не будет принимать меньшие значения, чем

$$\delta_{\min} = e^{-\varphi(u_1)\mu(u_2)}$$

Наименьшее значение времени t можно найти из следующих уравнений связи (ограничения)

$$F_1(u_1, u_2, u_3) = \frac{\psi}{\alpha} (\varepsilon \gamma_1 - \mu) - \ln \delta = 0 \quad (32)$$

$$F_2(u_1, u_2, u_3) = u_2 - u_3 - 0,03 = 0 \quad (33)$$

Дифференцируя функцию Лагранжа

$$\Phi = t + \lambda_1 F_1(u_1, u_2, u_3) + \lambda_2 F_2(u_1, u_2, u_3) \quad (34)$$

по u_1, u_2, u_3 получаем три уравнения

$$\frac{\partial \Phi}{\partial u_1} = 0, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial u_2} = 0, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial u_3} = 0,$$

которые вместе с двумя уравнениями связи (32) и (33) позволяют определить пять неизвестных $\lambda_1, \lambda_2, u_1, u_2, u_3$.

Определение численных значений $\mu_{0,03}, \gamma_1, \alpha, \mu$ из соответствующих уравнений дает возможность написать ограничение $F(u_1) = 0$ в явной форме.

$$F(u_1) = u_1^{8,36} \cdot 0,1858 \cdot 10^{-3} \ln \delta + (u_1^{3,3344} \cdot 0,2062 + 0,345856) \cdot (0,0157 - z \cdot 0,0315434) \quad (34)$$

Для решения уравнения (34) по u_1 была использована итеративная процедура Ньютона.

$$u_1^{(i+1)} = u_1^{(i)} - [F_{u_1}^i(u_1^{(i)})]^{-1} \cdot F(u_1^{(i)}) \quad (35)$$

Решение производилось для каждой пары ϵ, δ на ЦВМ «Мир-2». Вычисление по итеративной процедуре (35) производилось до тех пор, пока сохранялось неравенство $|\Delta U_1| > 0,001$, причем для каждой пары ϵ, δ определялось $U_{1\text{опт.}}$, соответствующее наибольшему быстродействию процесса, и для каждой пары $\epsilon, \delta, t_{\text{опт.}}$ вычислено в минутах.

Расчеты показали, что описанный процесс весьма чувствителен к величине U_1 , и для достижения малых значений ϵ и δ требуются значительные промежутки времени (более 10 час). Следует отметить, что в граничных областях значений ϵ, δ и по причине отсутствия экспериментальных данных уравнения, описывающие модель процесса, вырождаются. График функции $f_3(X_2)$, определяющий скорость растворения золота, имеет релейный характер. Поэтому, с целью достижения малых значений ϵ и δ при больших скоростях сделана попытка оптимизации процессов с применением двухинтервального закона. После достижения требуемого значения δ следует изменить управление процессом так, чтобы быстро достигалось требуемое значение ϵ . При этом двухинтервальном решении задачи ограничение $F_1(u_1) = 0$, описывается следующим уравнением:

$$F_1(u_1) = 0,1858 \cdot 10^{-1} \cdot u_1^{8,36} \cdot \ln \delta + 0,26782 \cdot u_1^{3,3344} + 0,44921 = 0 \quad (36)$$

Для решения уравнения (36) использован тот же метод, что и ранее для (34). Расчеты приведены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты расчета значений оптимальных величин ϵ, δ и общего времени протекания процессов окисления цианида калия и цианирования золота

№ задачи	Значение нерастворенного золота, $\delta \cdot 10^{-2}$, %	Концентрация озона, моль/л $\cdot 10^4$	Время достижения заданного значения δ , мин	Конечная концентрация цианида калия, моль/л $\cdot 10^{-3}$	Время достижения заданной концентрации цианида калия, мин	Время завершения процесса растворения золота и окисления цианида калия, мин
1	0,01	1,376	340,3	0,001	50,30	390,6
2	0,02	1,413	272,8	0,002	36,27	309,1
3	0,03	1,439	234,9	0,003	28,06	262,9
4	0,04	1,459	208,7	0,004	22,20	230,9
5	0,05	1,477	189,0	0,005	17,70	206,7
6	0,06	1,492	173,0	0,006	14,00	187,2
7	0,07	1,506	160,1	0,007	10,90	171,0
8	0,08	1,519	148,9	0,008	8,20	157,1
9	0,09	1,532	139,2	0,009	5,80	145,0
10	0,10	1,542	130,2	0,010	3,60	133,6

С целью подтверждения расчетных данных, приведенных в табл. 3, для задач 5, 8 и 10 определено то суммарное время, которое обеспечивает заданное значение нерастворенного золота и концентрации иона циана. Суммарное время для этих задач в минутах соответственно составляет 224, 163 и 146. Данные расходятся с расчетными в пределах 10%, что вполне допустимо для выбранного метода расчета.

Вышеизложенное подтверждает возможность совместного проведения цианирования золота и окисления комплексообразователя в присутствии озона в виде озono-воздушных смесей. Оба процесса отличаются высокой чувствительностью к концентрации озона.

Модель и вывод уравнений дают возможность в дозволённом интервале концентрации озона, комплексообразователя и остаточного количества нерастворенного золота выбора того минимального времени, при котором обеспечивается достижение заданных параметров процесса.

ՈՍԿՈՒ ՑԻԱՆԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԻՆՏԵՆՍԻՎԱՑՄԱՆ ՀԱՐՑԻ ՇՈՒՐՋԸ

Դ. Ս. ՉՔՅԱՆ

Հաստատվել է ոսկու ցիանացման ռեակցիայի արագության մեծացման փաստը օզոն-օդ գազային խառնուրդի ներկայությամբ: Պրոցեսի օպտիմալ պայմանների որոշման նպատակով արտածվել է ոսկու ցիանացման և կալիումի ցիանիդի օքսիդացման ռեակցիաների ընդհանուր մաթեմատիկական մոդելը: Հաշվարկվել է ոսկու ցիանացման ռեակցիայի օպտիմալ արագության այն արժեքը, երբ վերջինիս գործնականորեն լրիվ լուծման դեպքում կալիումի ցիանիդի կոնցենտրացիան ձգտում է զրոյի:

ABOUT THE INTENSIFICATION OF THE CYANIDATION REACTION OF GOLD

G. S. CHTYAN

An increase in the cyanidation reaction rate of gold in the presence of ozone-air gaseous mixtures has been established. A mathematical model has been proposed with the purpose of determining the optimal conditions for gold cyanidation and potassium cyanide oxidation reactions. The gold cyanidation reaction rate has been evaluated in the case when potassium cyanide was completely oxidized.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. А. Каковский, Ю. М. Поташников, Кинетика процессов растворения, Изд. «Металлургия», М., 1975, стр. 34.

2. И. А. Каковский, Ю. Б. Колманский, Изв. АН СССР, 97, 207 (1959).
3. Ф. А. Форвард, Д. Ж. Халперн, ЖПХ, 30, 3 (1957).
4. И. Н. Плаксин, М. А. Кожухова, ДАН СССР, 31, 71 (1941).
5. И. Н. Плаксин, Авт. свид. СССР № 62487, 1940.
6. Л. В. Эйринг, Уч. зап. ЕГУ, серия естеств. наук, № 2, 49 (1967).
7. А. И. Блюм, И. А. Ульянова, Методы химического анализа минерального сырья, Изд. «Химия», М., 1963, стр. 39.
8. И. М. Кольтгоф, В. А. Стенгер, Объемный анализ, М., «Госхимиздат», т. II, 1952, стр. 348.