

Окислительное выщелачивание сульфидной удоканской руды с участием кислородных соединений азота в криогенных условиях

Т. И. Маркович, Л. И. Разворотнева

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск

mark@igm.nsc.ru, факс: (383) 333 2792, тел.: (383) 333 3112

Ключевые слова: сульфиды, окисление, сернокислотное выщелачивание, катализ, оксиды азота, азотистая кислота.

Ссылка: Маркович, Т. И., Л. И. Разворотнева (2011), Окислительное выщелачивание сульфидной удоканской руды с участием кислородных соединений азота в криогенных условиях, *Вестник ОНЗ РАН*, 3, NZ6071, doi:10.2205/2011NZ000201.

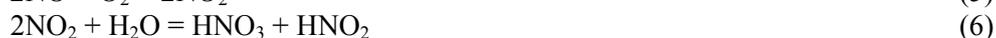
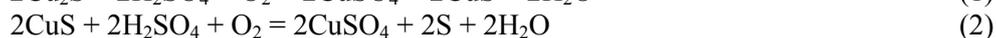
Сульфидные отходы горнорудной промышленности, также как природные геохимические аномалии, представляют собой источники неконтролируемого поступления тяжелых металлов в окружающую среду. В результате комплексного многофакторного процесса химического и биохимического выветривания рудных минералов в подобных ландшафтах образуются агрессивные сернокислые растворы (до $\text{pH} < 1$) способствующие мобилизации Fe, Cu, Zn и др. элементов [Nordstrom, 1991]. За последние десятилетия большое количество работ посвящено развитию геотехнологических способов управления миграционными потоками в местах складирования отходов на основе экспериментальных исследований взаимодействия сульфидных минералов с компонентами природной среды [Алехин и др., 2006].

Известно, что процессы химического выветривания с участием атмосферного кислорода лимитируются стадией активации молекулы O_2 ($E^\circ = + 1.23 \text{ В}$) и заметно ускоряются в присутствии катализаторов, роль которых в окислительном горизонте сульфидных отвалов на ряду с ионами Fe^{3+} , Cu^+ играют кислородные соединения азота, поступающие из атмосферы в виде кислотных выпадений (сухих и влажных) [Птицын и др., 2009].

С позиций термодинамики, оксиды азота и продукты их взаимодействия с водой обладают более высокими окислительными потенциалами ($E^\circ = + 0.85 \div + 1.77 \text{ В}$), чем ионы одновалентной меди ($E^\circ = + 0.15 \text{ В}$) и трехвалентного железа ($E^\circ = + 0.77 \text{ В}$).

Механизм катализа чрезвычайно сложен и в настоящее время детально не установлен. Во время окисления в системе существует целый ряд соединений азота (NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_4 , HNO_2 , NO_2^- , HNO_3 , NO_3^- , NO^+ , NO_2^+ и др.) с различной каталитической активностью и изменяющимися концентрациями. Согласно многим экспериментальным исследованиям кинетически наиболее реакционно-способной формой является азотистая кислота и продукты ее диссоциации. В области низких концентраций ($< 0.1 \text{ М}$) активирующее действие HNO_2 превосходит каталитическую активность всех остальных кислородных соединений азота в несколько раз.

Для полного вскрытия сульфидов не требуется значительных количеств активатора, так как выделяющиеся оксиды азота легко окисляются в присутствии кислорода и снова образуют азотистую кислоту.



МАРКОВИЧ И РАЗВОРОТНЕВА: ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ СУЛЬФИДНОЙ УДОКАНСКОЙ РУДЫ

Активирующее действие HNO_2 усиливается с ростом ее концентрации и ограничивается лишь диспропорционированием HNO_2 в области положительных температур и низких значений pH. В настоящее время экспериментально установлено, что в криогенных условиях устойчивость азотистой кислоты многократно возрастает даже в сильноокислой среде [Takenaka, et al., 1991].

Моделирование криогенного выветривания проводили на образцах сульфидной удоканской руды (фракция – 0.2÷+0.063 мм) следующего химического и минералогического состава: (Cu – 20.50%; Fe_2O_3 – 12.96%; FeO – 9.87%; $\text{S}_{\text{общая}}$ – 6.89%; $\text{S}_{\text{сульфатная}}$ – 0.14%; Ag – 199.33 г/т), (халькозин – 13.87%; магнетит – 6.60%; кварц + полевошпат – 38.84%; лимонит – 0.43%; брошантит, ильменит и халькопирит < 0.1%). Выщелачивание руды серноокислыми растворами (0.5 М) проводили в закрытых полиэтиленовых сосудах (объемом 500 мл) при – 20 и + 20 °С. Начальное соотношение твердой и жидкой фаз (т:ж) составляло 1:5 (5г руды : 25 мл раствора). Азотистую кислоту (0.1 М) получали непосредственно в реакционной пульпе по обменной реакции: $2\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{HNO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$, дозируя рассчитанное количество раствора NaNO_2 (0.25мл 2 М) в реакционный сосуд. Продолжительность выщелачивания составляла 2, 24 и 144 часов. Растворы после полного оттаивания и фильтрования анализировались на содержание меди методом атомной абсорбции (ошибка определения, с учетом разбавления, не превышала 6%).

Предварительные исследования показали, что кислотное вскрытие удоканской руды в широком диапазоне значений pH от 0.39 (0.5 М H_2SO_4) до 3.01, (0.0005 М H_2SO_4) как в криогенных условиях, так и в области положительных температур включает два этапа: первичное окислительное выщелачивание (согласно ур. 1–4) и вторичное минералообразование (осаждение малорастворимых гидросульфатов).

Выбор концентрации серной кислоты (0.5 М) в данной серии экспериментов определялся следующими обстоятельствами:

- вскрытие руды концентрированными растворами H_2SO_4 лимитируется содержанием кислорода в закрытой системе и ограничивается первой стадией, что позволяет исследовать активирующее действие азотистой кислоты непосредственно на окислительный процесс без наложения стадии выпадения брошантита;

- в криогенных условиях кислотность среды не зависит от начального содержания H_2SO_4 в растворе и определяется заданной температурой. Согласно диаграмме состояния системы H_2SO_4 – H_2O –Т термостатирование при – 20 °С модельных растворов содержащих 0.5 М H_2SO_4 + 0.1М HNO_2 и 0.0005 М H_2SO_4 + 0.0001М HNO_2 - близких к природным водам (pH 3; содержание NO_2^- в тумане 1–5· 10⁻⁴ М; в дожде 0.02–2 · 10⁻⁵ М) приводит к выравниванию значений до 2.9 М H_2SO_4 + 0.58 М HNO_2 ;

- замораживание более кислых растворов позволяет проводить выщелачивание при меньших значениях т:ж, т.е. при большем объеме незамерзающей жидкой фазы. Данное обстоятельство способствует уменьшению диффузионных затруднений и активизации процессов массопереноса.

Экспериментальные результаты серноокислотного выщелачивания сульфидной удоканской руды (в том числе с добавлением NaNO_2) при различных температурных режимах представлены в таблице 1.

Таблица 1. Изменение концентрации меди в растворе* во времени при выщелачивании удоканской руды

Концентрация кислоты, М		Концентрация Cu^{2+} , г/л			$k = C_{\text{Cu}}(-20\text{ °C}) / C_{\text{Cu}}(+20\text{ °C})$		
		Продолжительность опыта, ч			Продолжительность опыта, ч		
H_2SO_4 0.5	HNO_2 0.1	2	24	144	2	24	144
		<u>4.10</u>	<u>6.32</u>	<u>7.56</u>	1.16	1.28	1.00
		3.52	4.92	7.56			
0.5	-	<u>1.44</u>	<u>1.55</u>	<u>1.64</u>	0.97	0.85	0.59
		1.48	1.82	2.77			

* - значения усредняли по трем параллелям;

в числителе - концентрация меди при T = - 20 °С;

в знаменателе – концентрация меди при T = + 20 °С

Согласно представленным результатам при всех экспериментальных условиях наблюдается положительная динамика процесса извлечение меди в раствор. Очевидно, что даже в области

МАРКОВИЧ И РАЗВОРОТНЕВА: ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ СУЛЬФИДНОЙ УДОКАНСКОЙ РУДЫ

отрицательных температур после полного замораживания реакционной смеси (через 20–50 минут от начала эксперимента) концентрация меди продолжает расти.

Охлаждение системы от 20 до 0 °С увеличивает растворимость кислорода воздуха от 6.94 до 10.19 мл на 1000 мл воды. Согласно стехиометрии уравнений 1–2 при полном потреблении кислорода, растворенного в жидкой фазе в начале эксперимента, содержание меди в растворе приблизительно достигнет лишь 0.058 и 0.040 г/л (что существенно ниже значений, представленных в таблице). Данный факт свидетельствует о протекании процесса диффузии молекул O₂ из свободного объема реактора к поверхности сульфида не только при комнатной температуре, но и в криогенных условиях.

Возможно, значительную роль в этом случае играет объем незамерзающей жидкой фазы, расположенной в межзерновом пространстве поликристаллического льда.

Окисление сульфидов меди значительно ускоряется с участием азотистой кислоты и протекает с практически одинаковой интенсивностью на всем исследуемом интервале параметров. Активирующее действие HNO₂ в большей степени проявляется при замораживании. Извлечение меди из твердой фазы возрастает в 2.7 раза при комнатной температуре и в 4.7 раз в криогенных условиях.

Литература

Nordstrom, D. K. (1991), Chemical modeling of acid mine waters in the Western United States, *Meeting Proceedings USGS Water Resources Investigations Report*, N91-4034, pp. 534–538.

Takenaka, N., A. Ueda, Y. Maeda (1992), *Nature*, №358, pp. 736.

Алехин, Ю. В., С. М. Ильина, С. А. Лапицкий и др. (2006), Развитие экспериментальных методов управления окислением сульфидов в местах складирования хвостов обогащения ГОК, *Электронный научно-информационный журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН»* №1(24)'2006, [URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2006/informbul-1_2006/geoecol-3.pdf](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2006/informbul-1_2006/geoecol-3.pdf).

Птицын, А. Б., В. А. Абрамова, Т. И. Маркович, Е. С. Эпова (2009), *Геохимия криогенных зон окисления*, Наука, Сиб. отд., Новосибирск,