

Д. А. РОГОЖНИКОВ*, О. С. АНИСИМОВА, С. В. МАМЯЧЕНКОВ

ФГАОУ ВПО Уральский федеральный университет
имени первого президента России Б.Н. Ельцина
Екатеринбург, Россия, *darogozhnikov@yandex.ru

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ АЗОТНОКИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МЕДНО-ЦИНКОВЫХ СУЛЬФИДНЫХ ПРОМПРОДУКТОВ¹

Проведены термодинамические исследования азотнокислотного выщелачивания полиметаллических сульфидных промпродуктов. Исследуемый промпродукт представлял собой многокомпонентное сульфидное сырье, неподдающееся разделению при селективной флотации руд месторождения Майкаин В, Казахстан. Изучены элементный и фазовый составы промпродукта с применением рентгенофазового и электронно-микроскопического анализов. Результаты анализов показали, что сфалерит, пирит, халькопирит и галенит являются наиболее распространенными минералами в изучаемом сырье. Выполнены расчеты изменения энергии Гиббса и констант равновесия для возможных реакций сульфидных минералов с азотной кислотой. Расчет этих величин произведен для температур 100 и 80 °С, выбор которых обусловлен технологическими соображениями. Установлена достаточно большая термодинамическая вероятность их протекания с образованием элементной серы, гематита и водорастворимых соединений меди. Определены наиболее вероятные условия протекания процессов выщелачивания построением диаграмм Пурбэ E-pH с образованием желаемых продуктов. Полученные результаты показали, что для максимального перевода сульфидов в сульфатную форму необходимы начальные значения потенциала системы E более 0,9 В. При этом медь и цинк переходят в раствор, взаимодействие сульфидов с азотной кислотой приводит к ее разложению и образованию нитрозных газов, которые окисляют до высших оксидов в абсорбционных колоннах с получением смеси азотной и азотистой кислот, используемой на последующих стадиях выщелачивания.

Ключевые слова: термодинамические исследования, азотнокислотное выщелачивание, медно-цинковые промпродукты.

Введение. В настоящее время металлургической промышленности присуща негативная тенденция к увеличению доли сульфидных, забалансовых, окисленных и смешанных руд в общем объеме перерабатываемого сырья. Это связано с уменьшением запасов наиболее доступных и легкооскрываемых руд. С переходом на выработку более глубоких рудных слоев возникают проблемы снижения количественного содержания металлов, увеличения доли труднообогатимых разновидностей. Причем это характерно не только для различных месторождений, но встречается и в отдельных оруденениях вследствие их неравномерного морфологического состава и скрытокристаллического строения [1].

При разделении коллективных концентратов на селективные медные, цинковые и свинцовые с целью обеспечения высоких показателей процесса применяют способы вывода из цепочки обогащения в определенных узлах схемы некоторого количества коллективных промпродуктов, представляющих собой сложные сульфидные соединения, не разделяемые флотацией. Неоднократные попытки вовлечь подобные отходы в цикл производства успеха не имели, так как низкое содержание ценных компонентов в подобном сырье не позволяет перерабатывать его традиционными способами ввиду экономической нецелесообразности [2-5].

Разработка и внедрение новых гидрометаллургических технологий, являющихся по срав-

¹Материалы статьи доложены на Международной научной конференции «Ресурсосберегающие технологии в обогащении руд и металлургии цветных металлов», г. Алматы, 14-17 сентября 2015 г.

Таблица 1 – Химический состав промпродукта месторождения Майкаин В.

Элемент	Cu	Zn	S	Fe	As	Pb	Au, г/т	Ag, г/т	Ca	Mg	Al
Содержание, % мас.	6,37	9,21	46,30	33,57	0,21	1,18	11,50	81,30	1,72	0,24	0,10

нению с традиционными процессами более перспективными с экологической и экономической точек зрения применительно к данному низкосортному сульфидному сырью, представляется перспективным приемом решения обозначенной проблемы [6, 7].

Цель данной работы – термодинамическая оценка реакций, протекающих при азотно-кислотном выщелачивании медно-цинковых сульфидных промпродуктов, для наиболее полного перевода меди, цинка и серы в раствор и концентрирования благородных металлов в осадке.

Экспериментальная часть. Исследуемый промпродукт представлял собой многокомпонентное сульфидное сырье, неподдающееся разделению при селективной флотации руд месторождения Майкаин В., Казахстан. Химический состав промпродукта (в пересчете на сухое сырье) представлен в таблице 1.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что сфалерит, пирит, халькопирит и галенит являются наиболее распространенными минералами, представленными в промпродукте.

С целью установления фазового состава исходного сырья был выполнен анализ с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEM 2100 с приставкой для микроанализа Oxford Inca.

На рисунке 1 представлены результаты анализа состава массива зерен сульфидного промпродукта. Основными элементами, составляющими массив зерен промпродукта, являются, %: 32,75 S; 29,65 Fe; 16,53 Zn; 12,19 Cu. Сопоставлением полученных данных с результатами рентгенофазового анализа подтверждается присутствие фаз ZnS , $CuFeS_2$, FeS_2 . Вероятно, содержание 6,03 % кислорода, 0,05 % кремния и 1,12 % кальция свидетельствует о наличии $CaSiO_3$.

Element	Weight %	Atomic %
O K	6,03	15,46
Si K	0,05	0,74
S K	32,75	41,93
Ca K	1,12	1,15
Fe K	29,65	21,80
Cu K	12,19	7,87
Zn K	16,53	10,38
As L	1,23	0,67
Totals	100,00	100,00

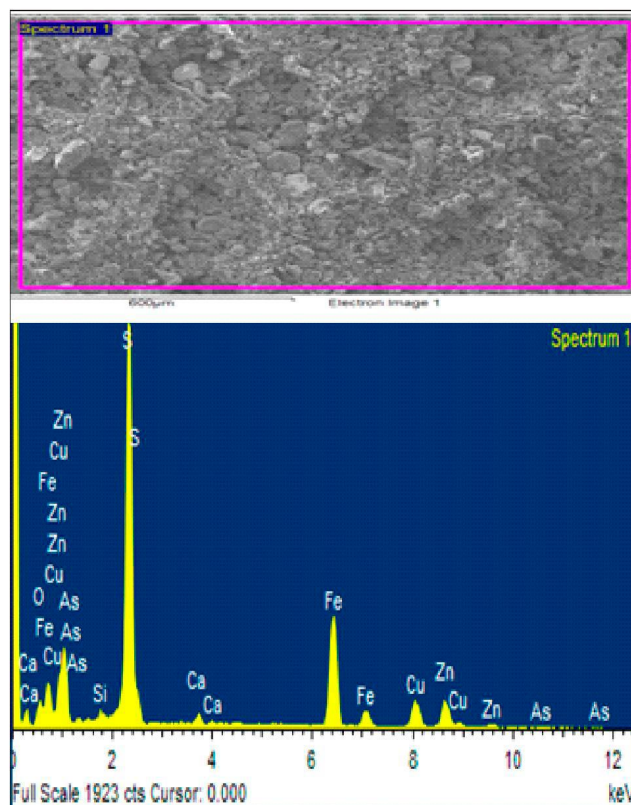
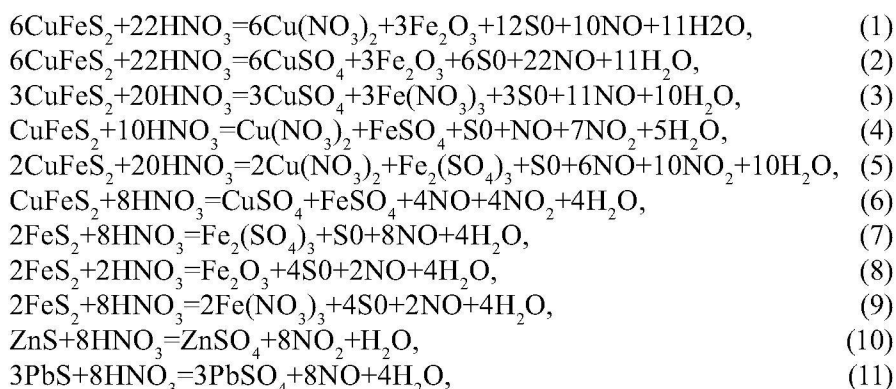


Рисунок 1 – Результаты изучения состава массива зерен промпродукта

Обсуждение результатов. Опираясь на полученные результаты анализов, было необходимо определить наиболее благоприятные условия ведения процесса азотнокислотного выщелачивания полиметаллического сульфидного промпродукта.

Процессы выщелачивания обнаруженных в исследуемом сырье сульфидов могут протекать по следующим реакциям [8]:



В приведенных реакциях условно принято, что при взаимодействии сульфидов с HNO_3 образуется NO . Однако помимо оксида азота (II) может образовываться целый ряд соединений: N_2O_4 , N_2O_3 , N_2O , N_2 , NH_3 . То есть азот может изменять свою степень окисления во всем возможном диапазоне, а степень восстановления азотной кислоты зависит как от ее концентрации, так и от активности восстановителя [9].

Направление реакций (1-11) при взаимодействии сульфидов меди и железа халькопиритных концентратов с азотной кислотой, полнота их протекания характеризуются величиной изменения энергии Гиббса ΔG , кДж и значением константы равновесия K_p . Расчет этих величин произведен для температур 100 и 80 °C, выбор

которых обусловлен технологическими соображениями. В таблицах 2 и 3 представлены результаты расчетов данных величин.

В результате расчетов изменения энергии Гиббса и констант равновесия возможных реакций между азотной кислотой и сульфидами меди и железа установлена достаточно большая термодинамическая вероятность их протекания с образованием элементарной серы, гематита и водорастворимой меди. Однако на практике необходимо определить условия равновесного существования указанных соединений при возможно полном подавлении побочных нежелательных реакций.

Совместное окисление и растворение сульфидов может значительно изменяться. Это объясняется не только взаимодействием различных продуктов реакций окисления сульфидов, но чаще и усиливающимися гальваническими взаимодействиями, возникающими между минералами с различными потенциалами.

Вследствие движения ионов разность потенциалов двух различных сульфидных минералов, возникающая при помещении их в раствор, вызывает интенсивное окисление и растворение того сульфида, который расположен ниже в ряду потенциалов. При этом для одного и того же сульфида потенциал может значительно изменяться в зависимости от природы раствора и степени поляризации. Следовательно, порядок окисления и растворения сульфидов также может меняться в зависимости от различных условий. Несмотря на это, несомненно, взаимодействие

Таблица 2 – Значения изменений энергии Гиббса для реакций (1-11)

Температура, К	Номер реакции, ΔG , кДж										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
373	-1717,37	-4139,89	-738,77	-1942,85	-2886,42	-1116,75	-1624,31	-695,74	-1292,13	-636,699	-1829,38
353	-1712,37	-4076,61	716,77	-1898,84	-2625,61	-1071,04	-1598,14	-679,49	-1013,24	-587,827	-1805,36

Таблица 3 – Значения изменений констант равновесия для реакций (1-11)

Температура, К	Номер реакции, $\text{Lg } K_p$										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
373	235,66	308	101,27	266,28	211,34	152,11	222,21	95,35	113,74	87,99	260,72
353	235,66	308	105,88	280,88	217,62	161,57	236,54	101,31	119,63	90,27	867,05

различных сульфидов ускоряет окисление и растворение тех из них, потенциал которых имеет меньшую величину [10].

С целью определения наиболее вероятных условий образования желаемых продуктов выщелачивания сульфидных промпродуктов в азотной кислоте, а также взаимного влияния компонентов образующейся пульпы на показатели процесса, проведена термодинамическая оценка поведения многокомпонентных сульфидных промпродуктов в азотнокислой среде при помощи компьютерной программы «HSC Chemistry 6» построением диаграммы Пурбэ E-pH, представленной на рисунке 2.

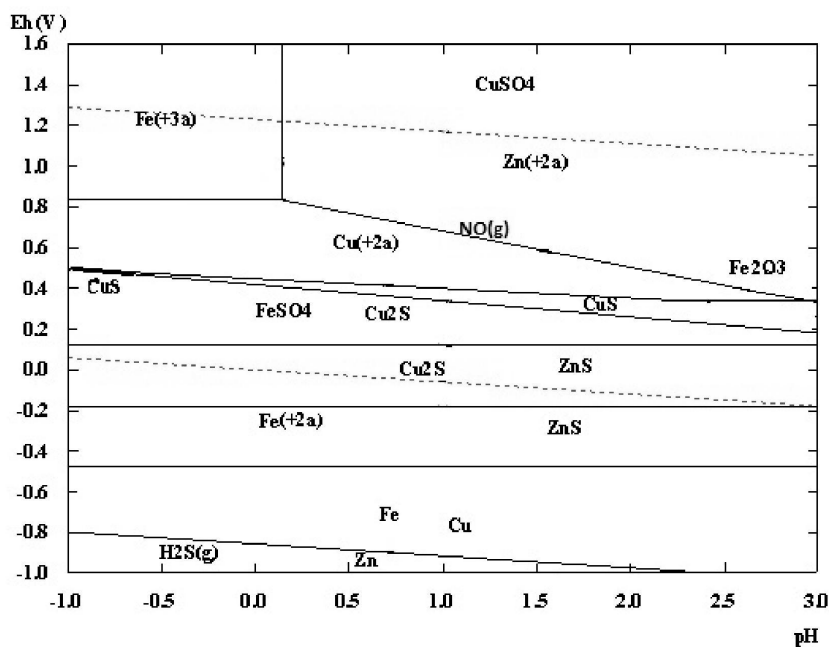


Рисунок 2 – Диаграмма существования соединений меди, цинка и железа при азотнокислом окислении их сульфидов

Совместная диаграмма существования соединений меди, цинка и железа при азотнокислом окислении их сульфидов позволяет прогнозировать поведение всех основных компонентов исследуемых сложных полиметаллических промпродуктов, выбирать режимы ведения процесса окисления сульфидов с целью максимально полного перевода ценных компонентов сырья в удобную для дальнейшей переработки форму.

Исходя из анализа диаграммы, можно сделать вывод о том, что для полного перевода сульфидных компонентов медно-цинкового сырья в сульфатную форму необходимы началь-

ные высокие окислительные потенциалы системы $E > 0,9$ В. При этом важно, чтобы медь и цинк полностью переходили в катионную форму.

Выводы. По результатам рентгенофазового и электронно-микроскопического анализов определен минералогический состав многокомпонентного сульфидного промпродукта: основными минералами являются сфалерит, пирит, халькопирит и галенит.

Выполнены расчеты значений изменения энергии Гиббса и констант равновесия для возможных реакций сульфидных минералов с азотной кислотой, показавшие достаточно высокую

термодинамическую вероятность данных взаимодействий с образованием элементарной серы, гематита и водорастворимой меди.

Построенные диаграммы Пурбэ E-pH показали, что для максимального перевода сульфидных компонентов промпродукта в сульфатную форму необходимы начальные высокие окислительные потенциалы системы $E > 0,9$ В. При этом медь и цинк полностью переходят в катионную форму. Взаимодействие сульфидов металлов с азотной кислотой приводит к ее разложению и образованию нитрозных газов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Козырев В.С. Некоторые тенденции развития сырьевой базы цветной металлургии капиталистических и развивающихся стран // Цветные металлы. – 1991. – № 12. – С. 16-19.
- 2 Болатбаев К.Н. Состояние, проблемы и резервы технологии обогащения полиметаллического сырья // Промышленность Казахстана. – 2001. – № 10. – С. 91-93.
- 3 Болатбаев К.Н. Комплексное использование минерального сырья – состояние, резервы, приоритеты. – Алматы: КазгосИНТИ. – 2002. – 33 с.
- 4 Бочаров В.А. Комплексная переработка руд цветных металлов с применением комбинирован-

ных технологий // Обогащение руд. – 1997. – № 3. – С. 3-6.

5 Беликов В.В., Кондукова Е.В., Конев В.А., Стрельская Л.А. Переработка труднообогатимых полиметаллических руд по комбинированной технологии // Комбинированные малоотходные процессы комплексной переработки труднообогатимых руд и продуктов тяжелых цветных металлов: сб. науч. тр. Гинцветмета. – М., 1990. – С. 9-10.

6 Rogozhnikov D.A., Karelov S.V., Mamyachenkov S.V., Anisimova O.S. Technology for the hydrometallurgical processing of a complex multicomponent sulfide-based raw material // Metallurgist. – 2013. – V. 57. Is. 3-4. – P. 247-250.

7 Rogozhnikov D.A., Mamyachenkov S.V., Karelov S.V., Anisimova O.S. Nitric acid leaching of polymetallic middlings of concentration // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2013 – V. 54. Is. 6. – P. 440-442.

8 Богачева Л.М., Исмаев Х.Р. Гидрометаллургическая переработка медьсодержащих материалов. – Ташкент: Фан, 1989. – С. 19-20.

9 Глинка Н.Л. Общая химия: учеб. пособие для вузов. – М.: Интергал-Пресс, 2004. – С. 438.

10 Bjorling G. Recovery of valuable metals from slags, leached residues and scraps by a wet oxidation methods // Journal of chemistry, U.A.R. – 1966. – V. 9. № 2. – P. 205-216.

REFERENCES

1 Kozyrev V.S. *Nekotorye tendentsii razvitiya syr'evoy bazy tsvetnoy metallurgii kapitalisticheskikh i razvivayushchikhsya stran* (Some trends in the development of raw material base of ferrous metallurgy of capitalist and developing countries). *Tsvetnye metally = Nonferrous metals*. 1991. 12, 16-19 (in Russ.).

2 Bolatbaev K.N. *Sostoyanie, problemy i rezervy tekhnologii obogashcheniya polimetallicheskogo syr'ya* (State, problems and reserves of enrichment technology for polymetallic raw materials). *Promyshlennost' Kazakhstana = Industry of Kazakhstan*, 2001, 10, 91-93 (in Russ.).

3 Bolatbaev K.N. *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya – sostoyanie, rezervy, priority* (Integrated use of mineral raw materials – state reserves priorities). *Almaty: Kazgos INTI*, 2002, 33 (in Russ.).

4 Bocharov V.A. *Kompleksnaya pererabotka rud tsvetnykh metallov s primeneniem kombinirovannykh tekhnologiy* (Complex processing of nonferrous metal ores with the use of combined technologies) *Obogashchenie rud = Ore-dressing*, 1997, 3, 3-6 (in Russ.).

5 Belikov V.V., Kondukova E.V., Konev V.A., Strel'skaya L.A. *Pererabotka trudnoobogatimyykh polimetallicheskikh rud po kombinirovannoy tekhnologii* (Processing refractory ores by the combined technology). *Kombinirovannyye malootkhodnye protsessy kompleksnoy pererabotki trudnoobogatimyykh rud i produktov tyazhelykh tsvetnykh metallov: Sb. Nauch. Tr. Gintsvetmeta* (Combined low-waste processes of complex processing refractory ores and products of heavy nonferrous metals: Collection of scientific works of Gintsvetmet), Moscow. 1990, 9-10 (in Russ.).

6 Rogozhnikov D.A., Karelov S.V., Mamyachenkov S.V., Anisimova O.S. Technology for the hydrometallurgical processing of a complex multicomponent sulfide-based raw material. *Metallurgist*, 2013. 57. 3-4, 247-250 (in Eng.).

7 Rogozhnikov D.A., Mamyachenkov S.V., Karelov S.V., Anisimova O.S. Nitric acid leaching of polymetallic middlings of concentration *Russian Journal of Non-Ferrous Metals* 2013, 54. 6, 440-442 (in Eng.).

8 Bogacheva L.M., Ismatov H.R. *Gidrometallurgicheskaya pererabotka med'soderzhashchikh materialov* (Hydrometallurgical processing of copper-containing materials). Tashkent: Fan, 1989, 19-20 (in Russ.).

9 Glinka N.L. *Obshchaya khimiya: Uchebnoe posobie dlya vuzov* (General chemistry Tutorial for higher school). Moscow: Integral-Press, 2004. 438 (in Russ.).

10 Bjorling G. Recovery of valuable metals from slags, leached residues and scraps by a wet oxidation methods. *Journal of chemistry, U.A.R.* 1966. 9. 2, 205-216 (in Eng.).

ТҮЙІНДЕМЕ

Полиметалдық сульфидті өнеркәсіптік өнімдерді азот қышқылды ерітінділеудің термодинамикалық зерттеулері жүргізілген. Зерттелген өнеркәсіптік өнім Қазақстандағы Майқайын кенорнының кендерін талғамды флотациялағанда бөлінуге келмейтін көп компонентті шикізат. Рентгенфазалық және электрондық-микроскопиялық талдаулар қолданылып өнеркәсіптік өнімнің элементтік және фазалық құрамдары зерттелді. Талдаулардың нәтижелері зерттелген шикізатта сфалерит, пирит, халькопирит және галенит ең көп таралған минералдар екенін көрсетті. Гиббс энергиясының және сульфидті минералдардың азот қышқылымен жүруі мүмкін реакцияларының тепе-теңдік тұрақтыларының (константаларының) өзгерулерінің есептеулері жүргізілді. Бұл шамалардың есептеулері 100 және 80 °C температуралары үшін жүргізілді, ол температуралар технологиялық долбарларға сәйкес таңдалды. Есептеулердің қорытындысы бойынша элементтік күкірт, гематит және суда еритін мыс түзілуінің мүмкін термодинамикалық ықтималдығы анықталды. Қалаулы өнімдер түзілетін Пурбэ Е-рН диаграммасын құру арқылы ерітінділеу үрдістерінің ең мүмкін болатын жүру жағдайлары анықталды. Алынған нәтижелер сульфидтерді сульфаттық түрге айналдыру үшін жүйе потенциалының бастапқы шамалары 0,9 В көп болу қажеттігін көрсетті. Бұл кезде мыс пен мырыш ерітіндіге өтеді, азот қышқылы сульфидтермен әрекеттесуінің нәтижесінде айрылады және нитрозды газдардың түзілуіне өкеледі. Түзілген газдар абсорбциялық колонналарда жоғары оксид-

терге дейін тотықтырылып, азот және азотты қышқылдар алынады, олар ерітінділеудің кейінгі сатыларында қолданылады.

Түйінді сөздер: термодинамикалық зерттеулер, азот қышқылдық ерітінділеу, мыс-мырыштық өнеркәсіптік өнімдер.

SUMMARY

Thermodynamic features studies of polymetallic sulfide raw material nitric acid leaching were carried out. Analyzed middlings is an intractable for division at the selective flotation of multicomponent sulphurous ores of deposits «Maykain B», Kazakhstan. Elemental and phase composition of investigated raw material were studied with X-ray diffraction and electron microscopy methods. The analysis results showed that sphalerite, pyrite, chalcopyrite and galena are the most common minerals in the studied materials. Calculations of the Gibbs energy change and equilibrium constants for the likely reactions of sulfide minerals with nitric acid were performed. These quantities were calculated at temperatures of 100 and 80 °C, the choice of which is due to technological reasons. As the result of the calculations it is found thermodynamic probability that reactions proceed with the formation of elemental sulfur, hematite and water-soluble copper compounds. The most favorable conditions for the leaching process were identified with plotting Pourbaix diagrams E-pH to form the desired products. The results showed that for maximum transfer of the metal sulphides into sulphate form necessary initial oxidation potential is $E > 0,9$ V. Wherein copper and zinc go into solution completely. The interaction of metal sulfides with nitric acid leads to its degradation and the formation of nitrous gases. The resulting nitrogen oxides are oxidized to higher oxides in the absorption column to form a mixture of nitric and nitrous acids. The resulting mixture was used in the next leaching stages.

Key words: thermodynamic features, nitric acid leaching, copper-zinc raw materials.

Поступила 01.09.2015

