

of thermic wastes of system, neutralisation of SO_2 – containing gases by reagents obtained aboard (ZnO, Fe) system. The implementation of new system will reduce the specific fuel consumption 3-4 times, will expand the utilization factor of material waste products 2.5-3 times in comparison with traditional system of concentrate processing. Waste of valuable components of slag (Pb, Zn, Cu, Fe) will be reduced 3 times upon the average, use of energy of sulphidic sulfur will increase 8 times, transformation of a silicate part into a useful product - 6,7 times. The charge of technological oxygen, coke fines and scarce expensive coke is liquidated.

Keywords: phase inversion reactor, zinc, lead, iron, dump slags, autogenous mode, thermal waste, soot hydrogenous mixture

Поступила 03.09.2013.

УДК 669.21'778.053.4:536.7

**Комплексное использование
минерального сырья. № 1. 2014.**

Н.Г. ЛОХОВА, М.А. НАЙМАНБАЕВ, Ж.А. БАЛТАБЕКОВА*

*АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», Алматы, *madali_2011@inbox.ru*

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ЗОЛОТО-МЫШЬЯКОВИСТЫХ КОНЦЕНТРАТОВ С РАСТВОРАМИ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Методом термодинамического моделирования химических реакций при различных температурах с использованием программы HSC Chemistry 5 проведен анализ взаимодействия основных компонентов золото-мышьяковистых концентратов (пирита, халькопирита, арсенопирита) с растворами азотной кислоты. Установлено, что химическая устойчивость минералов при азотнокислотном воздействии располагается в ряду пирит > арсенопирит > халькопирит. Определено, что наиболее энергетически выгодно взаимодействие азотной кислоты с халькопиритом с образованием азотнокислых солей меди (II) и железа (III), серной кислоты и оксида азота (II). По данным термодинамического анализа, при условии высокого содержания халькопирита в золото-мышьяковистом концентрате, может произойти разогрев пульпы за счет тепла, выделяющегося при химической реакции азотной кислоты с халькопиритом. Повышенная температура процесса необходима для создания оптимальных условий азотнокислого вскрытия пирита и арсенопирита.

Ключевые слова: термодинамический анализ, золото-мышьяковистый концентрат, пирит, арсенопирит, халькопирит, азотная кислота

Введение. Одним из важных переделов переработки упорных мышьяковистых золотосодержащих концентратов является разрушение ассоциатов золота с пиритом и арсенопиритом – главными коллекторами золота в сульфидных концентратах – путем их окисления. При гидрометаллургической переработке таких концентратов используют азотную кислоту [1-3].

Кислотный метод вскрытия золото-мышьяковистых концентратов выгодно отличается от других методов разложения короткой и экономичной технологической схемой, обеспечивающей максимальный вывод металлов – примесей на первой операции, меньшими энергозатратами, возможностью утилизации кислых стоков с получением азотных удобрений [4].

Азотнокислотное выщелачивание (разложение) золото-мышьяковистых концентратов характеризуется в технологическом отношении степенью окисления сульфидов и арсеносульфидов и расходом кислоты.

Несмотря на известные работы в этом направлении [1-4], процесс азотнокислотного разложения золотосодержащих концентратов исследован недостаточно.

В литературе отсутствуют данные термодинамического анализа взаимодействия основных компонентов концентрата с азотной кислотой, которые позволяют определить наиболее энергетически выгодные реакции окисления, поэтому представляет интерес изучение связи между изменениями температуры и термодинамических потенциалов в изобарических условиях.

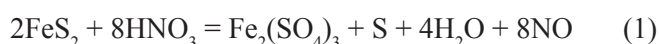
Методика проведения эксперимента. В работе использовали метод термодинамического моделирования. Расчеты энергии Гиббса, энтальпии, энтропии, констант равновесия реакций производились с помощью компьютерной программы HSC Chemistry 5.1. Содержание основных компонентов золото-мышьяковистого концентрата принималось равным 1 моллю.

Результаты и их обсуждение. Согласно

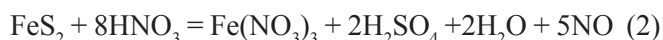
данным многолетним исследованиям [4-10] основными компонентами концентратов, полученных из мышьяковистых сульфидных золотосодержащих руд, являются пирит, арсенопирит, халькопирит, кальцит и кварц.

При оценке термодинамической возможности необратимого протекания реакций взаимодействия минералов, составляющих мышьяковистый золото-содержащий концентрат, с растворами азотной кислоты определяли влияние температуры процесса в интервале 298 - 458 К. Температуры свыше 378 К рассматривали для качественной оценки необходимости применения высоких температур при азотно-кислотном разложении концентрата.

Взаимодействие пирита с азотной кислотой может проходить по двум схемам. В первом случае при недостатке кислоты:



Во втором – при ее избытке:



По результатам термодинамического анализа реакция (1) - взаимодействие пирита с азотной

кислотой с образованием коллоидной серы и сульфата железа (III) - необратимо проходит уже при комнатной температуре с выделением значительного количества тепла. Из данных таблицы 1 видно, что возрастание температуры ведения процесса приводит к снижению степени смещения равновесия химической реакции в сторону образования продуктов реакции. Следовательно, 298 К является оптимальной температурой протекания реакции (1).

В таблице 2 приведены данные термодинамических расчетов реакции (2), из которых видно, что взаимодействие пирита с азотной кислотой с образованием нитрата железа (III) и серной кислоты проходит с меньшим выделением тепла, чем при взаимодействии по реакции (1).

Для достижения высокой скорости реакции необходимо поддерживать температуру, равную 458 К.

Таким образом, термодинамический анализ взаимодействия пирита с растворами азотной кислоты показал, что реакция (1) более энергетически выгодна, так как, в отличие от реакции (2), часть сульфидной серы окисляется до степени окисления равной нулю, и только часть – до плюс шесть.

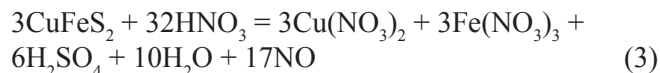
Таблица 1 – Результаты термодинамических расчетов реакции (1)

Температура, К	ΔH , кДж·моль ⁻¹	ΔS , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	Константа равновесия, К
298,15	-1262,392	954,336	1,091E+271
318,15	-1265,796	943,279	1,302E+257
338,15	-1268,956	933,645	6,409E+244
358,15	-1271,884	925,227	7,034E+233
378,15	-1274,171	919,009	1,063E+224
398,15	-1274,820	917,329	1,521E+215
418,15	-1276,829	912,402	1,499E+207
438,15	-1278,415	908,690	1,758E+199
458,15	-1279,627	905,985	1,709E+193

Таблица 2 – Результаты термодинамических расчетов реакции (2)

Температура, К	ΔH , кДж·моль ⁻¹	ΔS , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	Константа равновесия, К
298,15	-850,627	332,773	2,645E+166
318,15	-857,806	309,464	1,034E+157
338,15	-864,780	288,201	4,473E+148
358,15	-871,559	268,722	1,450E+141
378,15	-878,145	250,826	2,588E+134
398,15	-884,538	234,349	1,983E+128
418,15	-890,734	219,163	5,336E+122
438,15	-896,727	205,161	4,274E+117
458,15	-902,509	192,255	8,887E+112

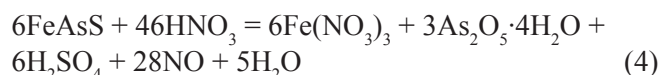
Согласно данным термодинамической базы программы HSC Chemistry 5 взаимодействие халькопирита с азотной кислотой, вероятнее всего, протекает по схеме:



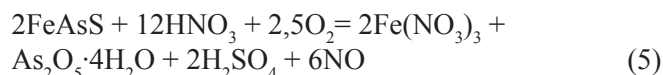
Результаты термодинамического анализа реакции между халькопиритом и азотной кислотой свидетельствуют о том, что взаимодействие бурно начинается при комнатной температуре с выделением большого количества тепла (таблица 3).

Надо отметить, что при изменении температуры проведения реакции (3) константа скорости реакции остается постоянной.

Окисление арсенопирита азотной кислотой описывается уравнением реакции:



Окисление арсенопирита может проходить и с участием кислорода:



Сравнительный анализ данных таблиц 4 и 5 показал, что энергетически более выгодно взаимодействие арсенопирита с азотной кислотой в присутствии кислорода.

Таблица 3 – Результаты термодинамических расчетов реакции (3)

Температура, К	ΔH , кДж·моль ⁻¹	ΔS , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	Константа равновесия, К
298,15	-2965,326	817,311	1,000E+308
318,15	-2999,262	707,132	1,000E+308
338,15	-3032,489	605,834	1,000E+308
358,15	-3065,037	512,311	1,000E+308
378,15	-3096,911	425,702	1,000E+308
398,15	-3128,098	345,329	1,000E+308
418,15	-3158,571	270,645	1,000E+308
438,15	-3188,292	201,208	1,000E+308
458,15	-3217,215	136,651	1,000E+308

Таблица 4 – Результаты термодинамических расчетов реакции (4)

Температура, К	ΔH , кДж·моль ⁻¹	ΔS , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	Константа равновесия, К
298,15	-1933,322	277,570	1,000E+308
318,15	-1956,316	202,920	1,000E+308
338,15	-1979,015	133,721	1,000E+308
358,15	-2001,431	69,313	3,510E+295
378,15	-2023,569	9,161	1,051E+280
398,15	-2045,432	-47,181	8,032E+265
418,15	-2067,018	-100,082	1,005E+253
438,15	-2088,325	-149,857	1,428E+241
458,15	-2109,346	-196,774	1,705E+230

Таблица 5 – Результаты термодинамических расчетов реакции (5)

Температура, К	ΔH , кДж·моль ⁻¹	ΔS , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	Константа равновесия, К
298,15	-2341,472	-535,558	1,000E+308
318,15	23,63,125	-605,857	1,000E+308
338,15	-2384,532	-671,115	1,000E+308
358,15	-2405,708	-731,959	1,000E+308
378,15	-2426,666	-788,904	1,039E+294
398,15	-2447,417	-842,379	1,278E+277
418,15	-2467,969	-892,745	4,835E+261
438,15	-2488,329	-940,310	3,576E+247
458,15	-2508,504	-985,337	3,553E+234

Таблица 6 – Результаты термодинамических расчетов реакции (6)

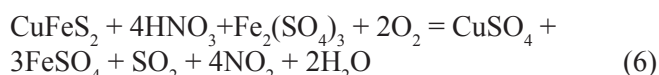
Температура, К	ΔH , кДж·моль ⁻¹	ΔS , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	Константа равновесия, К
298,15	-818,310	355,539	8,903E+161
318,15	-820,623	348,028	8,390E+152
338,15	-822,762	341,506	8,790E+144
358,15	-824,728	335,853	6,883E+137
378,15	-826,522	330,977	2,942E+131
398,15	-828,140	326,807	5,340E+125
418,15	-829,576	323,285	3,358E+120
438,15	-830,824	320,368	6,191E+115
458,15	-831,876	318,020	2,916E+111

Таблица 7 – Результаты термодинамических расчетов реакции (7)

Температура, К	ΔH , кДж·моль ⁻¹	ΔS , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	Константа равновесия, К
298,15	-2185,768	-11,733	1,000E+308
318,15	-2197,304	-49,184	1,000E+308
338,15	-2208,671	-83,838	1,000E+308
358,15	-2219,890	-116,074	1,000E+308
378,15	-2230,973	-146,186	3,613E+300
398,15	-2241,924	-174,408	1,094E+285
418,15	-2252,746	-200,929	8,641E+270
438,15	-2263,436	-225,903	1,148E+258
458,15	-2273,989	-249,456	1,789E+246

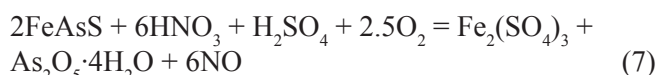
В исследуемой системе мышьяковистый золотосодержащий концентрат – азотная кислота возможно осуществление химических реакций с участием продуктов взаимодействия – серной кислоты и сульфата железа.

Окисление халькопирита азотной кислотой, сульфатом железа (III) и кислородом:



Термодинамически реакция (6) возможна и протекает необратимо, начиная с комнатной температуры (таблица 6). Наибольшие значения констант равновесия реакции достигаются при низких температурах – 298-338 К.

Окисление арсенопирита смесью азотной и серной кислот в присутствии кислорода:



Согласно термодинамическим расчетам (таблица 7) реакция (7) проходит с выделением большого количества тепла при оптимальной температуре 298-338 К, что обусловлено растворимостью газообразного кислорода в пульпе.

Как видно из рисунка, изменение стандартной энергии Гиббса реакций свидетельствует о возможности окисления азотной кислотой пирита, халь-

копирита и арсенопирита с получением растворов продуктов взаимодействия, начиная с комнатной температуры.

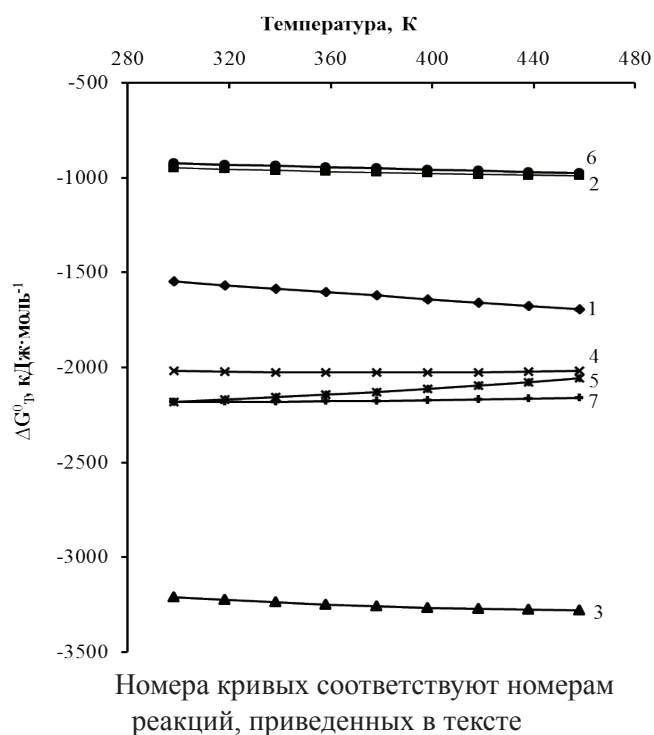


Рисунок – Зависимость изменения стандартной энергии Гиббса реакций взаимодействия компонентов золото-мышьяковистого концентрата с азотной кислотой

По убыли стандартной энергии Гиббса химическая устойчивость минералов при азотнокислотном воздействии располагается в ряду пирит > арсениопирит > халькопирит.

Заключение. Результаты термодинамического анализа имеют прикладное значение. Величины стандартной энергии Гиббса характеризуют порядок протекания конкурирующих реакций. Так, в первые минуты обработки концентрата раствором азотной кислоты следует ожидать реакцию разложения халькопирита как наиболее энергетически выгодную.

Кроме того, при выборе температуры проведения обработки золото-мышьяковистого концентрата азотной кислотой необходимо учитывать доленое содержание минералов, так как основной минерал будет определять условия процесса. При большом содержании халькопирита в концентрате разогрев пульпы может произойти в результате его взаимодействия с азотной кислотой.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Самихов Ш.П. Технология переработки упорных и бедных золотосодержащих руд: Автореф... канд. техн. наук.: - Душанбе, 2006. – 16 с.
- 2 Пат. 2070588 RU. Способ извлечения благородных металлов из руд и концентратов / Шевелева Л.Д., Шевелев Д.В., Абакулов В.В.; опубл. 20.12.96. Бюл. № 12.- 2 с.
- 3 Пат. 2120486 RU. Способ извлечения золота из упорных руд, концентратов и вторичного сырья / Бигомберг Э.А., Сон С.Б., Лаврентьев И.П.; опубл. 10.10.98. Бюл. № 29.- 2 с.
- 4 Кунбазаров А.К., Попов Е.Л. Химическое обогащение субдиспергированного в сульфидах золота. Гидрометаллургия золота. – М.: Наука, 1980. – С. 23-25
- 5 Храпунов В.Е., Серба Н., Найманбаев М.А., Сейткан А. Рациональная экологическая безопасная технология переработки упорных золото-, мышьяк-содержащих концентратов Бакырчикского месторождения. // Промышленность Казахстана. - 2009. - № 2-3. – С. 38-40.
- 6 Афанасьев Г.М. Анализ сырьевой базы Казахстана и технологической переработки золотосодержащих

концентратов // Химический журнал Казахстана. - 2007. - № 3. – С. 180-189.

7 Храпунов В.Е., Исакова Р.А. Переработка упорных золото-мышьяковистых концентратов с применением вакуума. – Алматы: Гылым, 2002. – 249 с.

8 Исабаев С.М., Ковальчук В.А. Об извлечении золота из упорных мышьяковистых концентратов // Цветные металлы. - 1983. - № 2. – С. 30-31.

9 Масленицкий И.Н., Чугаев Л.В. Metallurgy благородных металлов. – М.: Metallurgy, 1987. - 432 с.

10 Омаров С.И., Кожакметов С.М., Омарова Н.С. Электроплавка на металлизированный штейн как способ извлечения благородных металлов из упорных золотомышьяковистых концентратов // Цветные металлы. - 2004. - № 4. – С. 49-51

REFERENCES

- 1 Samikhov Sh.R. *Tekhnologiya pererabotki upornykh i bednykh zolotosoderzhashchikh rud: Avtoref. ... kand. tekhn. Nauk. Dushanbe, 2006*, 131 (in Russ.).
- 2 Pat. 2070588 RU. *Sposob izvlecheniya blagorodnykh metallov iz rud i kontsentrato*v, Sheveleva L.D., Shevelev D.V., Abakulov V.V.; opubl. **20.12.96**. 12 (in Russ.).
- 3 Pat. 2120486 RU. *Sposob izvlecheniya zolota iz upornykh rud, kontsentrato*v i vtorichnogo syr'ya. Bigomberg E.A., Son S.B., Lavrent'ev I.P.; opubl. **10.10.98**. 29 (in Russ.).
- 4 Kunbazarov A.K., Popov E.L. *Khimicheskoe obogashchenie subdispersirovannogo v sul'fidakh zolota. Gidrometallurgiya zolota, M.: Nauka, 1980*, 23-25 (in Russ.).
- 5 Khrapunov V.E., Serba N., Naimanbaev M.A., Sejtkan A. *Promyshlennost' Kazakhstana, 2009*, 2-3, 38-40 (in Russ.).
- 6 Afanas'ev G.M. *Khimicheskij zhurnal Kazakhstana. 2007*, 3, 180-189 (in Russ.).
- 7 Khrapunov V.E., Isakova R.A. *Pererabotka upornykh zoloto-mysh'yakovistykh kontsentrato*v s primeneniem vakuuma. *Almaty: Gylym. 2002*, 249 (in Russ.).
- 8 Isabaev S.M., Koval'chuk V.A. *Tsvetnye metally. 1983*, 2, 30-31 (in Russ.).
- 9 Maslenskij I.N., Chugaev L.V. *Metallurgiya blagorodnykh metallov. M.: Metallurgiya. 1987*, 432 (in Russ.).
- 10 Omarov S.I., Kozhakhmetov S.M., Omarova N.S. *Tsvetnye metally. 2004*, 4, 49-51 (in Russ.).

Түйіндеме

HSC Chemistry 5 программасын қолдану арқылы әртүрлі температура кезінде химиялық реакцияларды термодинамикалық модельдеу әдісімен алтынды-мышьяқты концентраттарының (пириттің, халькопириттің, арсениопириттің) негізгі компоненттерінің азот қышқылы ерітіндісімен өзара әсерлесуіне талдау жүргізілді. Азотқышқылды әсерлесу кезінде минералдардың химиялық тұрақтылығы пирит > арсениопирит > халькопирит қатарымен орналасады. Азот қышқылының халькопиритпен өзара әсерлесіп мыс(II) және темір (III) азотқышқылды тұздардың түзілуі, күкірт қышқылы және азоттың (II) оксиді барынша энергетикалық тиімді екендігі анықталған. Термодинамикалық талдаулар мәліметтері бойынша, алтынды-мышьяқты концентратта халькопириттің құрамы жоғары болған жағдайда азот қышқылының халькопиритпен химиялық реакциясы кезінде бөлініп шыққан жылу негізінде қойылтпақ жылып кетуі мүмкін. Процестегі температураның жоғарлауы пирит пен арсениопиритті азотқышқылды ашуда тиімді шарттар құру үшін қажет.

Түйін сөздер: термодинамикалық талдау, алтынды-мышьяқты концентрат, пирит, арсенопирит, халькопирит, азот қышқылы

Summary

Analysis for interaction of main gold- arsenic concentrates components (pyrite, chalcopyrite, arsenopyrite) with nitric acid solutions was carried out by method of modeling thermodynamic chemical reactions at various temperatures using 5 HSC Chemistry Program. It was found that the chemical stability of minerals at nitric acid exposure lowers in the range pyrite > arsenopyrite > chalcopyrite. It was determined that the interaction of chalcopyrite with the nitric acid leading to formation of copper nitrate salts (II) and iron (III), sulfuric acid and nitric oxide (II) is most energetically favorable. According to the thermodynamic analysis, provided the high content of chalcopyrite in gold - arsenic concentrate pulp heating can occur due to the heat released by the chemical reaction of nitric acid with chalcopyrite. Increased temperature of the process is required to create optimal conditions for nitrate opening of pyrite and arsenopyrite.

Keywords: thermodynamic analysis, gold - arsenic concentrate, pyrite, arsenopyrite, chalcopyrite , nitric acid

Поступила 12.02.2014.