

KINETICS OF SULFURIC ACID LEACHING OF COPPER-CONTAINING ORE DEPOSITS PRIORSKY

G. A. Usoltseva, M. S. Sarsenova, A. O. Baykonurova, S. Baymahanova

Kazakh national technical university after K. I. Satpayev, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: nota-vesna@yandex.kz; moldir_s92@bk.ru; a.baikonurova@yandex.ru; baymahanova@mail.ru

Key words: leaching, copper-bearing ore, solvent, kinetics, leaching rate, activation energy, rate constant.

Abstract. The aim is to identify the kinetic characteristics of the leaching of copper-ore deposits Priorsky sulfuric acid solution. To identify the kinetics of the leaching process used a graphical method of van't Hoff and Arrhenius uravnenie. As a result of established that the process of leaching copper-bearing ores, the activation energy which was 11,08 kJ/mol, flows in the mixed region with a predominance of diffusion factors. Recommended leach copper from the ore deposit Priorsky with vigorous stirring, grinding the starting material, the concentration of sulfuric acid is not less than 0,5 mol/l and a temperature of 60 °C.

The field of application of the results is the hydrometallurgical processing of copper-bearing ores and materials.

УДК 669.334(043)

КИНЕТИКА СЕРНОКИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МЕДЬСОДЕРЖАЩЕЙ РУДЫ ПРИОРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Г. А. Усольцева, М. С. Сарсенова, А. О. Байконурова, С. Баймаханова

Казахский национальный технический университет им. К. И. Сатпаева, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: выщелачивание, медьсодержащая руда, растворитель, кинетика, скорость выщелачивания, энергия активации, константа скорости.

Аннотация. Целью работы является выявление кинетических характеристик выщелачивания медьсодержащей руды Приорского месторождения растворами серной кислоты. Для выявления кинетических закономерностей процесса выщелачивания использовали графический метод Вант-Гоффа и уравнение Аррениуса. В результате работы установлено, что процесс выщелачивания медьсодержащей руды, энергия активации которого составила 11,08 кДж/моль, протекает в смешанной области с преобладанием диффузионных факторов. Рекомендовано проводить выщелачивание меди из руды Приорского месторождения при интенсивном перемешивании, измельчении исходного материала, концентрации серной кислоты не менее 0,5 моль/л и температуре более 60 °C.

Областью применения результатов является гидрометаллургическая переработка медьсодержащих руд и материалов.

Введение. В последние годы развитию гидрометаллургических процессов уделяется повышенное внимание. Причины этого – значительное сокращение добычи руд с высоким содержанием цветных металлов, расширение объемов разработок по добыче руд открытым способом, ухудшение вещественного состава рудного сырья и качественного состава флотационных концентратов. Развитие гидрометаллургии меди идет по пути вовлечения в переработку бедных руд, отвальных пород, хвостов обогащения и медьсодержащих отходов металлургического и машиностроительного производства [1, 2].

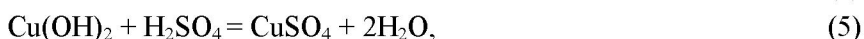
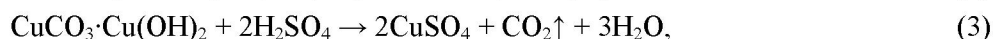
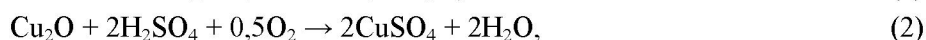
В гидрометаллургии меди основным сырьем являются окисленные руды с небольшим содержанием меди и нерентабельным для извлечения содержанием благородных металлов. Гидрометаллургическая технология переработки медных руд и концентратов в общем случае включает

следующие основные стадии: подготовку рудного сырья к выщелачиванию, собственно выщелачивание, очистку полученных растворов от примесей и выделение металлов из растворов в пригодном для рафинирования или переплавки виде [3].

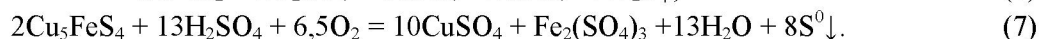
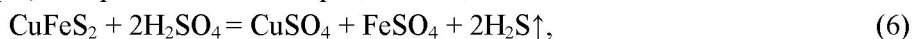
Растворы серной кислоты – наиболее распространенный промышленный растворитель в гидрометаллургии меди. Они обладают высокой растворяющей способностью по отношению к окисленным соединениям меди, относительно дешевы и легко регенерируются. Сульфидные материалы перед сернокислотным выщелачиванием при обычных давлениях необходимо подвергать предварительному окислительному обжигу.

Растворители на основе серной кислоты, однако, невыгодно применять для обработки сырья с повышенным содержанием порообразующих минералов и особенно кальцита, известняка и магнезита. В этом случае резко возрастают расход серной кислоты и ее потери вследствие невозможности регенерации растворителя из сульфатов кальция (гипса) и магния.

Механизм сернокислотного выщелачивания некоторых окисленных соединений меди описывается следующими суммарными реакциями [4, 5]:

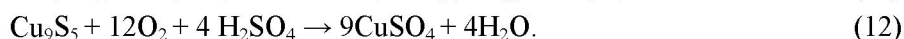
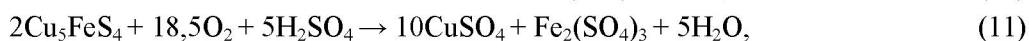
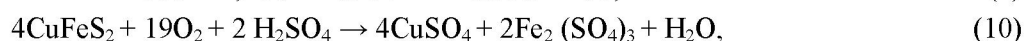
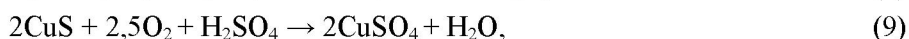
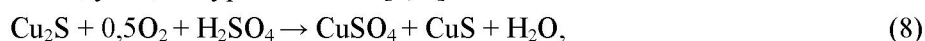


Сульфидные медьсодержащие руды выщелачиванию растворами серной кислоты без предварительной подготовки поддаются плохо, причем часто с образованием газообразных продуктов и элементарной серы, которые осложняют процесс выщелачивания:



Поэтому чаще всего сульфидные руды и концентраты либо предварительно подвергают окислительному или сульфатизирующему обжигу, либо используют автоклавное выщелачивание, которое создает подходящую среду для окисления сульфидов меди разного рода окислителями.

Реакции окисления сульфидных минералов меди при автоклавном выщелачивании меди условно могут быть описаны следующими уравнениями [6, 7]:



Вещественный состав медных растворов, получаемых при автоклавном выщелачивании существенно зависит от расхода серной кислоты, парциального давления кислорода, типа и происхождения рудных материалов.

В то же время автоклавное выщелачивание – дорогостоящий процесс и его использование в многотоннажном производстве часто оказывается нерентабельным. Поэтому настоящая работа посвящена изучению кинетических закономерностей агитационного выщелачивания медьсодержащих минералов, что позволит определить не только непосредственно кинетические факторы, но и внести рекомендации по интенсификации процессов выщелачивания и оптимизации предварительной подготовки рудного материала к выщелачиванию. Поставленная в настоящей работе задача – выявить основные кинетические характеристики процесса агитационного выщелачивания, является актуальной и значимой, как в теоретическом, так и в практическом плане.

Объект и методика выполнения исследований. В качестве объекта исследования была выбрана руда Приорского месторождения, которая согласно результатам рентгеноструктурного анализа, содержит следующие медные минералы: оксид меди, антлерит, куприт, спанголит, халькопирит. Среднее содержание меди в руде составляло 2,34 %. В составе руды отмечено наличие пирита и минералов цинка. Из минералов пустой породы следует отметить присутствие разно-

видностей кварца, цеолитов и алюмосиликатов. Элементный анализ показал, что в руде имеется небольшое количество молибдена и кадмия. Сложность переработки такой руды связана с наличием как сульфидных, так и окисленных минералов, взаимопрорастанием минералов и наличием металлов-примесей.

При выполнении исследований в термостатируемый реактор помещали навеску руды массой 30 г, которую заливали раствором серной кислоты необходимой концентрации объемом 300 мл. Избыток растворителя обеспечивал независимость скорости выщелачивания меди от концентрации в растворе других соединений. Руду предварительно измельчали до крупности 0,074 мм (сито 200 меш.), получая при этом материал, близкий монодисперсному.

При выявлении кинетики растворения порошкообразных веществ основную трудность представляет учет изменения величины удельной поверхности порошкообразной массы. Для монодисперсного материала можно допустить, что за небольшие промежутки времени растворения, поверхность отдельных зерен меняется незначительно [8]. Исходя из этого, кинетический анализ выщелачивания меди сернокислыми растворами был проведен для начальных скоростей растворения на прямолинейных участках кинетических кривых. В условиях растворения монодисперсного материала его удельная поверхность изменяется по закону:

$$F = F_0 \left(\frac{m}{m_0} \right)^\beta, \quad \beta=2/3, \quad (13)$$

где F – удельная поверхность твердой фазы в момент времени τ , $\text{м}^2/\text{г}$; F_0 – начальная поверхность растворяемого материала, $\text{м}^2/\text{г}$; m – масса твердой фазы в момент времени τ , г; m_0 – начальная масса твердой фазы, г.

Начальная удельная поверхность руды, определяемая методом адсорбции газа, оказалась равной $2,95 \text{ м}^2/\text{г}$. Чтобы определить время выщелачивания, в течение которого удельная поверхность рудного материала изменяется незначительно, провели его сернокислотное выщелачивание ($0,5 \text{ моль/л}$) при температуре 60°C в течение $0,5\text{--}3$ часов. Оказалось, что через 2 часа после начала эксперимента удельная поверхность руды составляла $2,89 \text{ м}^2/\text{г}$ ($m_0 = 30,06 \text{ г}$; $m = 29,03 \text{ г}$), т.е. изменение удельной поверхности составляло $\sim 2\%$, следовательно удельную поверхность на начальных участках кинетических кривых можно принять за постоянную величину, что позволяет использовать для выявления кинетических закономерностей процесса выщелачивания графический метод Вант-Гоффа и уравнение Аррениуса [8].

Выявление кинетических закономерностей выщелачивания руды Приорского месторождения. Для определения роли внешней диффузии при выщелачивании было изучено влияние скорости перемешивания на степень извлечения меди в водный раствор. Скорость мешалки изменялась от 50 до 200 об/мин. Концентрация серной кислоты составляла $0,5 \text{ моль/л}$, температура выщелачивания – 60°C . Среднюю скорость выщелачивания рассчитывали по изменению концентрации меди в получаемом растворе через 2 часа после начала экспериментов. На рисунке 1 представлены результаты влияния скорости перемешивания на скорость выщелачивания меди.

Как видно из полученных данных, увеличение скорости перемешивания раствора (вращения мешалки) вплоть до 200 об/мин ($\sqrt{\omega} = 14,14$) приводит к существенному росту скорости выщелачивания меди. Дальнейшее увеличение скорости вращения мешалки на скорость выщелачивания влияния не оказывает. Следовательно, при скорости вращения мешалки более 200 об/мин внешнее диффузионное сопротивление практически не влияет на скорость выщелачивания меди. Поэтому последующие исследования проводились при скорости вращения мешалки 300 об/мин, исключая влияние внешней диффузии.

Для определения порядка реакции было изучено влияние исходной концентрации выщелачивающего агента – серной кислоты, концентрация которой варьировалась в пределах от $0,1$ до 1 моль/л . Продолжительность опытов в соответствии с принятыми выше условиями не превышала 2 часов.

На рисунке 2 приведены кинетические кривые, характеризующие влияние начальной концентрации сернокислотного раствора на скорость выщелачивания меди из руды Приорского месторождения. Температура во время выщелачивания была одинаковой для всех опытов и составляла 60°C .

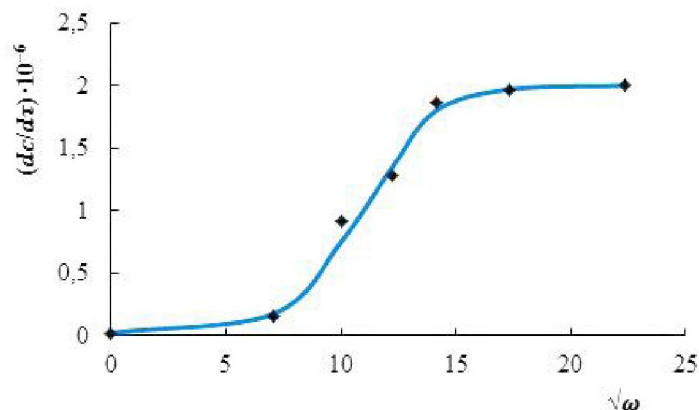


Рисунок 1 – Влияние скорости вращения мешалки на скорость выщелачивания меди

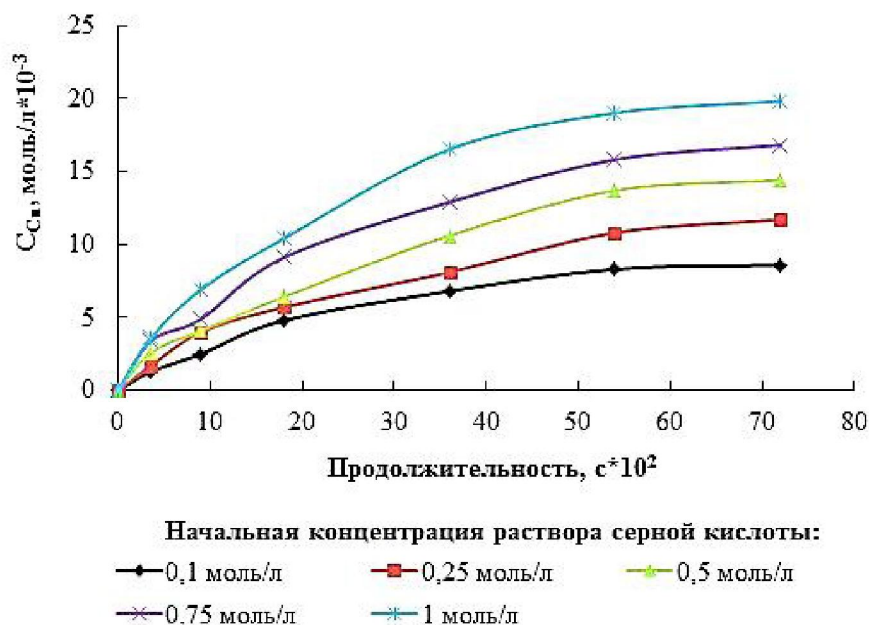


Рисунок 2 – Кинетические кривые растворения меди растворами серной кислоты различной концентрации

Характер кривых позволяет сделать вывод, что скорость растворения меди убывает со временем, а начальная концентрация растворителя не оказывает на нее существенного влияния.

Зависимость скорости выщелачивания меди от концентрации реагента носит сложный характер и определяется порядком протекающих химических реакций и величиной удельной поверхности твердой фазы. На начальных участках кривых скорость выщелачивания меди (W) равна тангенсу угла наклона прямых к оси абсцисс.

При большом избытке растворителя изменением начальной концентрации выщелачивающего агента в ходе химического превращения в неравновесных гетерогенных системах можно пренебречь, тогда для определения порядка реакции можно использовать функциональную зависимость $\lg W = f(\lg C_{\text{нач}})$, где $C_{\text{нач}}$ – начальная концентрация реагента, моль/л [8, 9].

Значение кажущегося порядка реакции (n) определялось дифференциальным методом Вант-Гоффа, согласно которому скорость выщелачивания меди находили по наклону кривых, описывающих зависимость начальной скорости реакции от текущей концентрации реагирующего вещества (C):

$$W = K \cdot F \cdot C_{\text{нач}}^n \quad (14)$$

После логарифмирования выражения (14) уравнение принимает следующий вид:

$$\lg W = \lg K + \lg F + n \lg C \quad (15)$$

Для начальных участков кинетических кривых (рисунок 2) логарифмическая зависимость $\lg W_{\text{нач.}} = f(\lg C_{\text{нач.}})$ имеет вид прямой линии (рисунок 3), поэтому кажущийся порядок реакции процесса выщелачивания меди можно определить исходя из уравнения линии тренда, получаемого при компьютерной обработке данных: $\text{tga} = 0,4306$. То есть порядок реакции взаимодействия медных минералов с сернокислым раствором дробный. Это говорит о том, что выщелачивание меди – многостадийный процесс и порядок отдельных его стадий различен. Кроме того, в руде присутствуют минералы различной природы, растворение каждого из которых происходит по реакции, имеющей свой собственный порядок. Скорости же стадий и параллельно протекающих реакций соизмеримы и мало отличаются друг от друга [8-10].

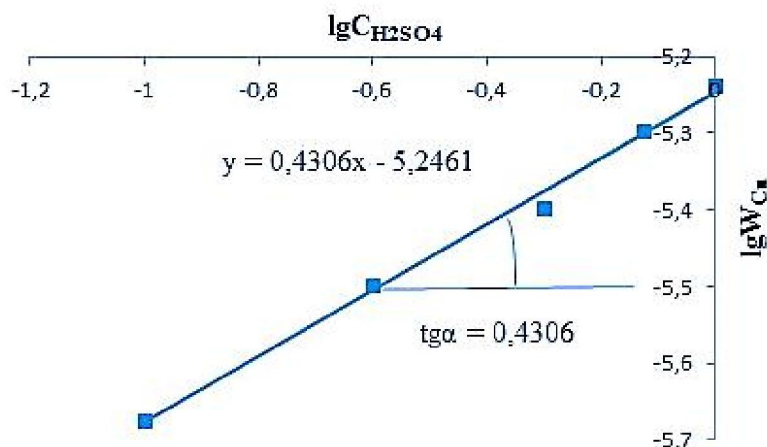


Рисунок 3 – Определение порядка реакции процесса выщелачивания меди

Для определения кажущихся констант скоростей растворения меди из порошкообразной руды Приорского месторождения было рассмотрено влияние температуры на скорость выщелачивания меди, которое представлено на рисунке 4.

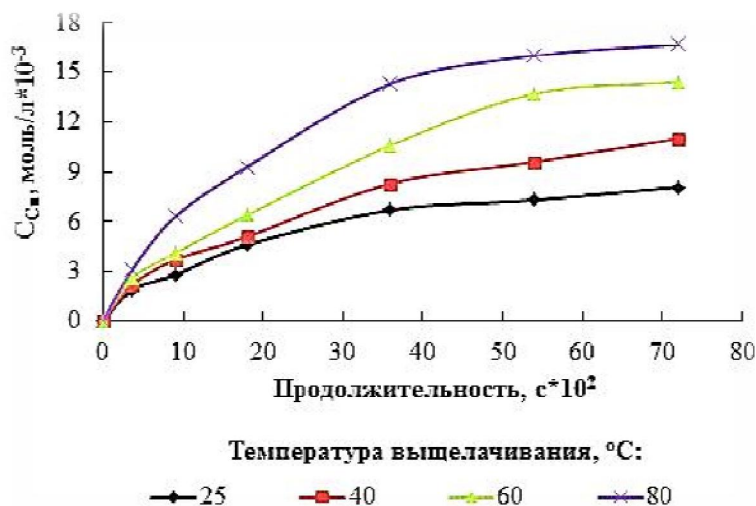


Рисунок 4 – Кинетические кривые выщелачивания меди растворами серной кислоты концентрацией 0,5 моль/л при различных температурах проведения процесса

По данным этих графиков, значениям порядка реакции и согласно выражению (15), были рассчитаны кажущиеся константы скорости выщелачивания меди из руды Приорского месторождения (таблица 1). Скорости и кажущиеся константы скорости выщелачивания меди при разных температурах были рассчитаны (таблица) для начальных (до $\tau = 30 \cdot 10^2$ с) прямолинейных участков кинетических кривых (рисунок 5).

Кажущиеся константы скорости выщелачивания меди из руды приорского месторождения
при различных температурах проведения процесса

Константы скорости выщелачивания меди	1/T · 10 ⁻⁴ , 1/K			
	33,56	31,95	30,03	28,33
K · 10 ⁻⁶ , с ⁻¹	1,168	1,294	1,625	2,3605
lg K	-5,933	-5,888	-5,789	-5,627

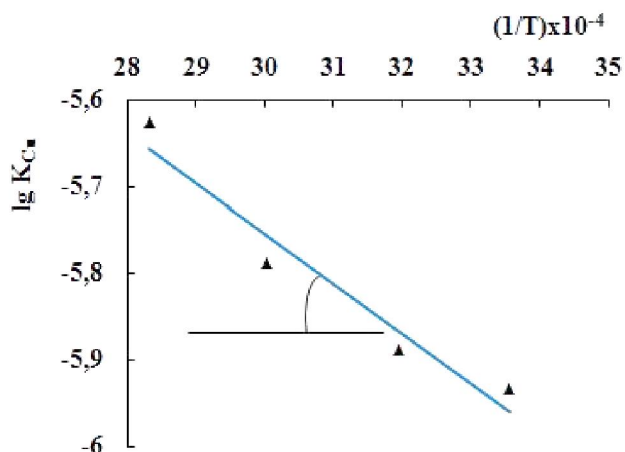


Рисунок 5 – К определению энергии активации процесса выщелачивания меди из руды Приорского месторождения

Для определения энергии активации использовали графический метод, согласно которому E_A можно определить, зная константы скорости ($\lg K$) при разных температурах в термостатируемых условиях. По данным таблицы была построена функция Аррениуса [8-10] (рисунок 5), по которой и определяли энергию активации.

Для определения энергии активации использовали логарифмическую форму уравнения Аррениуса:

$$\lg K = \lg K_0 - \frac{E_A}{2,303 \cdot R \cdot T}, \quad (16)$$

где K_0 – предэкспоненциальный множитель (не зависит от температуры); R – универсальная газовая постоянная; $R = 8,314$ Дж/(К·моль); K – кажущаяся константа скорости при заданной температуре, с⁻¹; E_A – энергия активации, Дж.

Энергию активации можно определить, если зависимость $\lg K$ от обратной температуры линейна, тогда

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{E_A}{2,303 \cdot R}, \quad (17)$$

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{-\lg K_2 - \lg K_1}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \cdot 10^{-4}} = 578,46, \quad (18)$$

$$E_A = 2,303 \cdot 8,314 \cdot 578,46 = 11075,86 \text{ Дж/моль} \sim 11,08 \text{ (кДж/моль)} \quad (19)$$

Полученное значение энергии активации свидетельствует о протекании процесса выщелачивания меди из порошкообразной руды Приорского месторождения в смешанной области с преобладанием диффузионных факторов, а уравнение кинетики для начальной стадии процесса и условия монодисперсности материала можно представить в виде:

$$W = K_0 \cdot e^{\frac{-11,08}{RT}} \cdot C^{0,43} \cdot F_0 \cdot \left(\frac{m}{m_0}\right)^{\frac{2}{3}} \quad (20)$$

Таким образом, выщелачивание меди из руды Приорского месторождения необходимо проводить при интенсивном перемешивании, измельчении исходного материала, концентрации серной кислоты не менее 0,5 моль/л и температуре более 60 °С.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Муканов Д. Металлургия Казахстана: состояние, инновационный потенциал, тренд развития. – Алматы, 2005. – Т. 5. – 290 с.
- [2] Кенжалиев Б.К. Гидрометаллургический метод переработки упорного сырья – шаг в будущее металлургии // Доклады НАН РК. Серия химическая. – 2009. – № 2. – С. 95-100.
- [3] Сырьевая база свинца и цинка, меди, золота Казахстана. – Алматы: Ғылым, 2002. – 102 с.
- [4] Набойченко С.С., Смирнов В.И. Гидрометаллургия меди. – М.: Металлургия, 1974.
- [5] Синявер Б.В., Цейдлер А.А. Гидрометаллургия меди. – М.: Цветметинформация, 1971.
- [6] Набойченко С.С. и др. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов. – Екатеринбург: ГОУ УГТУ-УПИ, 2002. – 940 с.
- [7] Шнеерсон Я.М., Набойченко С.С. Тенденции развития автоклавной гидрометаллургии цветных металлов // Цветные металлы. – 2011. – № 3. – С. 15-20.
- [8] Оспанов Х.К. Кинетика гомогенных и гетерогенных химических процессов. – Алматы, 1997. – 195 с.
- [9] Оспанов Х.К. Физико-химические основы избирательного растворения минералов. – М.: Недра, 1993. – 175 с.
- [10] Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Беляевская Л.В. Теория гидрометаллургических процессов. – М.: Металлургия, 1983. – 424 с.

REFERENCES

- [1] Mukanov D. Metallurgija Kazahstana: sostojanie, innovacionnyj potencial, trend razvitija. Almaty, 2005. T. 5. 290 s.
- [2] Kenzhaliev B.K. Gidrometallurgicheskij metod pererabotki upornogo syr'ja – shag v budushhee metallurgii. Doklady NAN RK. Serija himicheskaja. 2009. N 2. S. 95-100.
- [3] Syr'evaja baza svinca i cinka, medi, zolota Kazahstana. Almaty: Fylym, 2002. 102 s.
- [4] Nabojchenko S.S., Smirnov V.I. Gidrometallurgija medi. M.: Metallurgija, 1974.
- [5] Sinjaver B.V., Cejdlar A.A. Gidrometallurgija medi. M.: Cvetmetinformacija, 1971.
- [6] Nabojchenko S.S. i dr. Avtoklavnaja gidrometallurgija cvetnyh metallov. Ekaterinburg: GOU UGTU-UPI, 2002. 940 s.
- [7] Shneerson Ja.M., Nabojchenko S.S. Tendencii razvitija avtoklavnoj gidrometallurgii cvetnyh metallov. Cvetnye metally. 2011. N 3. S. 15-20.
- [8] Ospanov H.K. Kinetika gomogenynyh i geterogenynyh himicheskikh processov. Almaty, 1997. 195 s.
- [9] Ospanov H.K. Fiziko-himicheskie osnovy izbiratel'nogo rastvor'eniya mineralov. M.: Nedra, 1993. 175 s.
- [10] Zelikman A.N., Vol'dman G.M., Beljaevskaja L.V. Teorija gidrometallurgicheskikh processov. M.: Metallurgija, 1983. 424 s.

ПРИОРСКИЙ КЕН ОРЫНЫНЫҢ МЫСҚҰРАМДЫ КЕНІН КҮКІРТ ҚЫШҚЫЛДЫ ШАЙМАЛАУДЫҢ КИНЕТИКАСЫ

Г. А. Усольцева, М. С. Сәрсенова, Ә. Ө. Байқоңырова, С. Баймаханова

Қ. И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық университеті, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: шаймалау, мысқұрамды кен, еріткіш, кинетика, шаймалау жылдамдығы, активтену энергиясы, жылдамдық тұрақтысы.

Аннотация. Жұмыстың мақсаты – күкірт қышқылы ерітіндісімен Приорский кен орынының мысқұрамды кенін шаймалаудың кинетикалық сипаттамаларын айқындау. Шаймалау процесінің кинетикалық заңдылықтарын айқындау үшін Вант-Гоффың графикалық әдісі мен Аррениус теңдеуі қолданылды. Жұмыс нәтижесінде активтену энергиясы 11,08 кДж/моль құрайтын, мысқұрамды кенді шаймалау процесі диффузиялық факторлардың басымдылығымен аралас аймақта өтетіні белгіленді. Приорский кен орынының кенінен мысты шаймалауды қарқынды араластыру, бастапқы материалды ұнтақтау, күкірт қышқылы концентрациясы 0,5 моль/л және температура 60 °С жоғары жағдайларында жүргізу ұсынылады.

Нәтижелерді қолдану аймағы – мысқұрамды кендер мен материалдарды гидрометаллургиялық өңдеу.

Поступила 02.03.2015 г.