

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ОКИСЛЕННЫХ МИНЕРАЛОВ В ГИДРОМЕТАЛЛУРГИИ

Н.А. Киприянов

Кафедра нефтепромысловой геологии, горного и нефтегазового дела
Российский университет дружбы народов
Подольское шоссе, 8/5, Москва, Россия, 113093

И.Г. Горичев

Биолого-химический факультет
Московский государственный педагогический университет
Ул. Кибальчича, 6, Москва, Россия, 129243

Разработаны разные варианты количественных моделей сопряженного механизма выщелачивания или полного растворения частиц порошкообразного образца оксида железа исходного состава в кислотных средах. Модели позволяют описать адсорбционные явления на оксидах железа и выявить на их поверхности специфику адсорбции комплексонов и комплексонов металлов. Первичные экспериментальные данные дают возможность моделирования влияния адсорбции на кинетику выщелачивания или полного растворения оксидных порошкообразных образцов в электролите.

В настоящее время среди различных направлений металлургии особое место занимает гидрометаллургия. Хотя гидрометаллургические процессы классифицируют произвольно, удобно выделять два основных направления: 1) выщелачивание руд; 2) выщелачивание концентратов. Из рудноминерального сырья для выщелачивания металлов наиболее приоритетными являются оксиды и гидроксиды [1; 2; 8].

Экспериментальное изучение влияния различных факторов на кинетику выщелачивания или полного растворения оксидов железа показало, что зависимость удельной скорости от концентрации катионов водорода, ионов железа (II), анионов может быть описана эмпирическим уравнением [2; 8]:

$$W_1 = W_0 \left(\frac{[H^+]}{[H^+] + Ka_1} \right) \left(\frac{[A^{Z-}]}{[A^Z] + Ka_2} \right) \left(\frac{[FeA^{(Z-2)}]}{[FeA^{(Z-2)}] + Ka_3} \right), \quad (1)$$

где $W_0 = k \exp \{ (1 - \alpha_+) z_+ FE/RT \}$; $Ka_i = K\alpha_i^0 \exp (z_i FE/RT)$; E — величина скачка потенциала на границе оксид/электролит, Ka_i — постоянные, равные обратной величине константы адсорбции ионов вида i .

При контакте оксида с раствором электролита происходит адсорбция потенциалопределяющих ионов H^+ и OH^- , образующихся в том числе и в результате диссоциативной хемосорбции воды [2]. В результате устанавливаются ад-

сорбционные равновесия, которые и определяют заряд поверхности оксида и ионной части ДЭС.

Предлагаемая нами теория растворения оксидов железа в водных растворах, основанная на применении модели кислотно-основных равновесий, позволяет дать ответы на поставленные вопросы. Сущность теории заключается в следующем [2; 4].

В кислотных растворах на поверхности оксидов в основном находятся частицы $-M-OH_2^+_{ТВ}$ и $-M-OH_2^+A^-_{ТВ}$ (рис. 1), которые можно рассматривать как промежуточные соединения процесса растворения. При этом предполагается, что токи обмена для кислотно-основных равновесий (1—4) значительно больше, чем скорость растворения оксида, концентрации $[-M-OH_2^+_{ТВ}]$ и $[-M-OH_2^+...A^-_{ТВ}]$ являются квазиравновесными [2; 8].

Центры растворения обладают кислотно-основными свойствами. В зависимости от координации атомами кислорода ионов металла различают различные типы связи присоединения катионов H^+ из раствора по связям $M-O-M$, MOH^+ и др. Эти эффекты связаны с разной электроотрицательностью ионов кислорода на поверхности оксидной фазы.

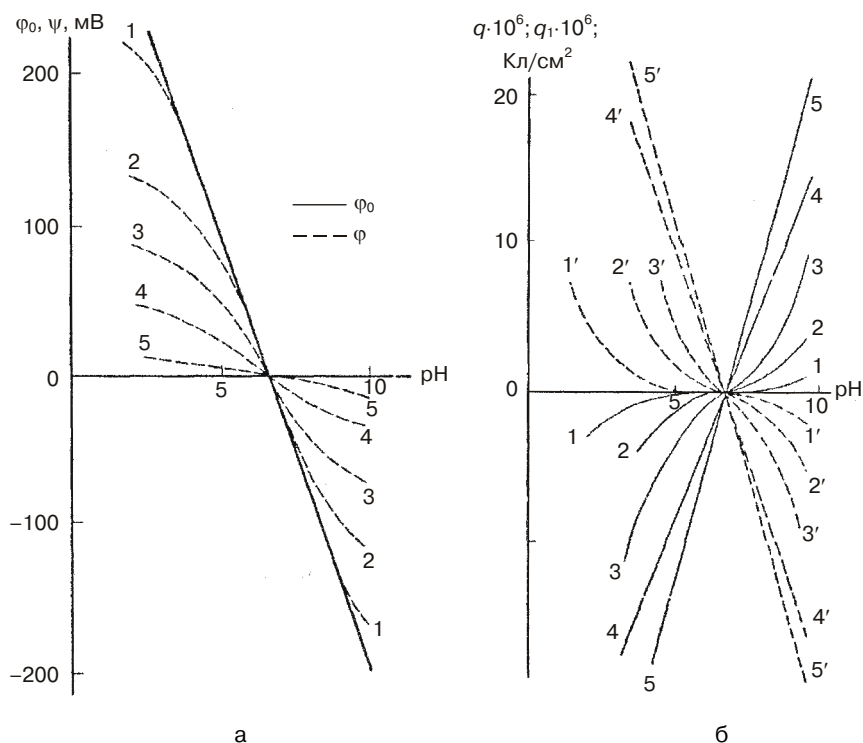
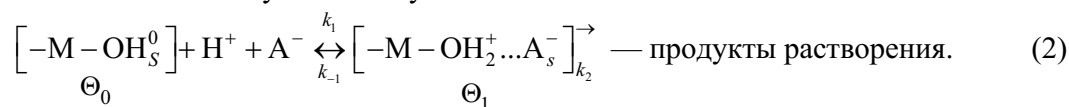


Рис. 1: а) рассчитанные по модели сопряженного механизма (СМ) зависимости потенциалов φ и φ_1 (1—5) на магнетите от рН при концентрациях KNO_3 ; б) рассчитанные по модели СМ зависимости зарядов q (1—5) и q_1 (1'—5') на магнетите от рН при различных концентрациях (моль/л) KNO_3 : 1, 1' — 10^{-5} ; 2, 2' — 10^{-3} ; 3, 3' — 10^{-2} ; 4, 4' — 10^{-1} ; 5, 5' — 1

Присоединение протона вызывает разрыв мостиковой связи М–О–М, что приводит к возникновению не только бренстедовских, но и льюисовских центров (типа М⁺). За счет этого происходит диссоциативная адсорбция молекул воды и возникновение ДЭС [2; 4].

Процесс растворения можно представить схемой, которая соответствует только химическому механизму:



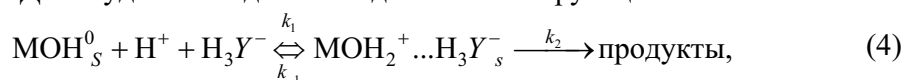
Лимитирующей стадией в этом процессе является переход промежуточного комплекса с поверхности твердой фазы в раствор со скоростью

$$W_i = k_2 \Theta_1, \quad (3)$$

где Θ_1 — степень покрытия поверхности оксида комплексами типа $-\text{M} - \text{OH}_2^+ \text{A}_S^-$.

Существуют два подхода к объяснению влияния комплексонов на скорость растворения оксидов железа в кислотных средах: 1) активирующее действие комплексонов связано с их адсорбцией; 2) ускорение растворения связано с адсорбцией протонированных комплексонов ионов железа (II).

Для выбора механизма растворения оксидов железа следует рассмотреть совместную адсорбцию катионов Н⁺ комплексонов и комплексонов на поверхности оксида. В этом случае схема растворения применительно к оксиду железа (III) в растворах ЭДТА будет выглядеть как одна из лимитирующих:



В схемах предполагается, что скорость растворения по второму пути значительно больше, чем по первому, то есть $k_4 \gg k_2$, но $k_4 < k_3 \approx k_{-3}$.

По нашему мнению, второй подход предпочтителен. Это объясняется тем, что активные центры на поверхности оксида, не заполненные ЭДТА, способны восстанавливаться ионами FeHY⁻ (то есть вводится допущение о переносе заряда). Частицы $-\text{FeOH}^+ \dots \text{H}_3\text{Y}_S^-$, возникающие за счет адсорбции ЭДТА, не восстанавливаются, что приводит к ингибированию процесса растворения комплексоном. Скорость процесса растворения оксида в присутствии комплексона (не только ЭДТА, но и ОЭДФК) определяется реакцией (5), в которой участвуют комплексоны Fe(II). Следует отметить, что ионы Fe(II) появляются при растворении в кислотных средах оксидов железа, содержащих ионы различных степеней окисления. Подтверждают сказанное результаты экспериментов разных авторов. Адсорбция комплексоны FeHY⁻ приводит к смещению рН в область больших значений рН и увеличению положительного заряда поверхности оксида. Это способствует переходу электрона с адсорбированного комплекса на оксид железа, то есть восстановлению Fe(III) в Fe(II) на поверхности оксида.

Рассмотрим количественные зависимости двух подходов к описанию кинетических закономерностей влияния комплексонов на скорость растворения.

в комплексонатах ЭДТА и ОЭДФК. В этом случае в качестве промежуточной частицы выступает протонированный комплексонат $[MnHL^-]$ [8].

Учет влияния строения ионной части двойного электрического слоя на границе фаз оксид/электролит на процессы растворения оксида позволяет объяснить многие факторы, которые ранее не поддавались объяснению [2].

Новые подходы, предложенные для описания физико-химической природы указанного процесса, дают возможность не только рассчитать порядки реакции по ионам водорода (табл. 1), но и позволяют объяснить наличие максимумов на кривых растворения оксидов железа от pH в присутствии комплексонов (рис. 2), а также ускоряющее действие ионов Fe (II).

Таблица 1

Значения формальных порядков скорости растворения оксидов металлов по ионам водорода и кислотам [5; 6]

Оксид	Электролит	n_H^+	Оксид	Кислота (НА)	Порядок реакции по кислоте ($n_{НА}$)
MgO	pH < 5	0,47	Fe ₂ O ₃	HCl	1,94
Fe ₂ O ₃	HCl	0,5—0,6	Fe ₂ O ₃	H ₂ SO ₄	0,56
Fe ₂ O ₃	H ₂ SO ₄	0,5—0,6	Fe ₂ O ₃	HF	1,06
Fe ₂ O ₃	HCl	0,5—0,6	Fe ₂ O ₃	H ₃ PO ₄	0,59
Fe ₂ O ₃	HClO ₄	0,5—0,6	Fe ₂ O ₃	HCl	2
Fe ₃ O ₄	HCl	0,5	BeO	HCl, H ₂ SO ₄ , H ₂ C ₂ O ₄	0 < ($n_{НА}$) < 1
BeO	HCl	0,47—0,53	MnO	H ₂ SO ₄	2,0
BeO	H ₂ SO ₄	0,68—0,70	Fe ₂ O ₃	HCl	2,0
V ₂ O ₅	pH 1—3	0,5	Fe ₃ O ₄	HCl	3,0
Cr ₂ O ₃	HClO ₄	0,46	Fe ₂ O ₃	HCl	2,4
Mn ₂ O ₃	HNO ₃	-(0,5—0,6)	NiO	H ₂ SO ₄ , HNO ₃	1,0 ± 0,1
A-Fe ₂ O ₃	HNO ₃	0,65	Ni ₂ O ₃	H ₂ SO ₄ , HNO ₃	0,6 ± 0,1
Ni ₂ O ₃	H ₂ SO ₄	0,5 ± 0,2	NiO, Ni ₂ O ₃	HCl	0,6 ± 0,1
MnO	H ₂ SO ₄	0,5	CuO	H ₂ SO ₄	1,0 ± 0,1

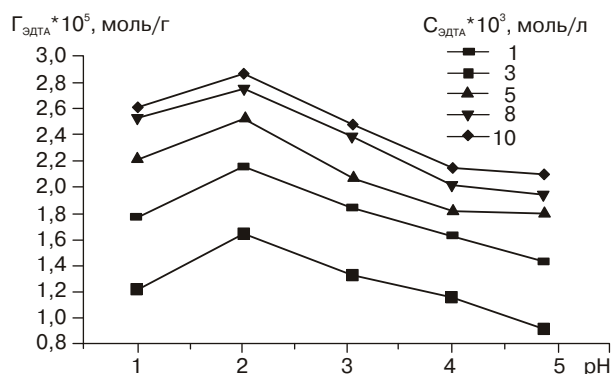


Рис. 2. Зависимость адсорбции ионов ЭДТА на α-Fe₂O₃ при T = 298 К от pH при разных концентрациях комплексона в растворе

Кислотно-основная модель еще нуждается в модификации в рамках теории ионного обмена и электрохимической теории Грэма—Парсонса.

Для выбора механизма растворения оксидов железа нужно рассмотреть совместную адсорбцию катионов H⁺, комплексона и комплексонатов на поверхности растворяющегося оксида. Схема растворения применительно к оксиду железа (III) в растворах ЭДТА в этом случае может выглядеть как одна из лимитирующих.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Аксельруд Г.А., Молчанов А.Д.* Растворение твердых тел. — М.: Химия, 1977.
- [2] *Вигдорчик Е.М., Шейнин А.Б.* Математическое моделирование непрерывных процессов растворения. — Л.: Химия, 1971.
- [3] *Горичев И.Г., Киприянов Н.А.* Кинетика растворения оксидных фаз в кислотах // Журн. физ. химии. — 1981. — Т. 55. — № 11. — С. 2734—2751.
- [4] *Горичев И.Г., Киприянов Н.А.* Кинетические закономерности процесса растворения оксидов металлов в кислых средах // Успехи химии. — 1984. — Т. 53. — Вып. 11. — С. 1790—1825.
- [5] *Горичев И.Г., Киприянов Н.А., Горшенева В.Ф.* Зависимость кинетики растворения окиси железа от природы кислоты // Кинетика и катализ. — 1979. — Т. XX. — Вып. 3. — С. 611—616.
- [6] *Медведев А.С.* Выщелачивание и способы его интенсификации. — М.: МИСиС, 2005.
- [7] *Уоррен И.Г., Девуйст Е.В.* Выщелачивание окислов металлов // Гидрометаллургия / Под ред. Б.Н. Ласкорина. — М.: Metallurgy, 1978.
- [8] *Хейман Р.Б.* Растворение кристаллов. — Л.: Недра, 1979.

MODELING OF LEACHING IN HYDROMETALLURGY OXIDABLE MINERALS USING THEIRS ACID-BASIC PROPERTIES

N.A. Kipriyanov

Peoples' Friendship University of Russia,
Ordzhonikidze str., 3, Moscow, Russia, 117419

I.G. Goritchev

Moscow Pedagogical State University
Kibaltchitcha str., 6, Moscow, Russia, 129243

New variants of quantitative models of attended mechanism of leaching or complete dissolution oxidable minerals using their acid-basic properties in acid bath have been worked out.



Киприянов Н.А., доктор химических наук, профессор кафедры нефтепромысловой геологии, горного и нефтегазового дела РУДН, автор более 150 научных работ. Специалист в области гидрометаллургии и геоэкологии



Горичев И.Г., доктор химических наук, профессор кафедры общей и аналитической химии Московского педагогического государственного университета, автор более 450 научных работ, специалист в области гидрометаллургии