

**ОБОСНОВАНИЕ
СПОСОБОВ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ
МЕДЬСОДЕРЖАЩЕГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ
С ПОЗИЦИИ МОДЕЛИ ЛОРЕНЦА (1)**

И.В. Соколов

Кафедра нефтепромышленной геологии, горного и нефтегазового дела
Российский университет дружбы народов
ул. Орджоникидзе, 3, Москва, Россия, 115419

И.Г. Горичев

Кафедра общей и аналитической химии
Московский педагогический государственный университет
ул. Кибальчича, 6, Москва, Россия, 129243

С.В. Кузнецов

Кафедра химии
Брянский государственный университет
ул. Бежицкая, 14, Брянск, Россия, 241036

На основе эксперимента и его интерпретации в рамках модели Лоренца предложены способы интенсификации выщелачивания меди из бедного минерального сырья.

Ключевые слова: ресурсовоспроизводство, выщелачивание, модель Лоренца.

В настоящее время в горной промышленности сложилась неблагоприятная ситуация с производством металлических руд [1].

В основном это связано с двумя факторами: 1) значительным обеднением запасов геогенных руд; 2) накоплением обедненных техногенных отходов.

Конечная цель модернизации технологии — возможно полное извлечение целевого продукта (металла) из минерального сырья [2].

Пути активизации процессов выщелачивания металлов из оксидов — классический предмет исследования горняков, химиков, технологов. Накоплен большой фактический и теоретический материал, содержащий описания влияния большого числа внешних и внутренних факторов на кинетику растворения оксидов металлов.

Существенные попытки обобщения были сделаны проф. И.Г. Горичевым, предложившим использовать для описания процесса растворения оксидов в водных растворах электролитов модели гетерогенной кинетики [3] и обосновавшим их инвариантность. Им же было предложено применять для описания процессов адсорбции на оксидах [4] и объяснения особенностей кинетики их растворения триплетную (кислотно-основную) модель строения двойного электрического слоя (ДЭС) Дэвиса и Леки [5].

Фундаментальные работы в области технологии выщелачивания из руд принадлежат проф. А.Е. Воробьёву, показавшему возможность применения кучного выщелачивания для формирования техногенных месторождений (ТМ) [6] металлов и разработавшему детальные схемы его применения.

На рис. 1 приведена классическая схема формирования техногенного месторождения меди (с подавлением остатков реагентов), предложенная проф. А.Е. Воробьевым.

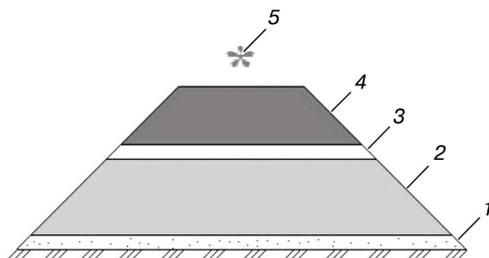


Рис. 1. Схема формирования техногенного месторождения меди с подавлением остатков реагентов:

1 — дренажный слой; 2 — обогащаемый слой; 3 — перфорированный трубопровод; 4 — выщелачиваемый слой; 5 — источник реагентов

Процессы, протекающие в выщелачиваемом слое, могут и должны быть интенсифицированы. Поэтому на основании принципов фазового моделирования [7] проведено изучение процессов растворения пассивного медного вращающегося дискового электрода с целью теоретического обоснования в рамках триплетной модели строения ДЭС возможностей интенсификации процессов выщелачивания медных руд.

Реальные поверхности оксидов в растворе электролита находятся в динамическом равновесии с различного типа частицами на границе оксид — электролит. В любых системах на поверхности оксида возникает заряд q . Поверхность заряжается как за счет селективной адсорбции частиц, так и за счет диссоциации поверхностных групп. Адсорбция ионов на поверхности оксида в значительной мере определяется их электростатическим взаимодействием.

В триплетной модели ДЭС постулируется поверхностное комплексообразование на границе оксид — раствор [4; 5].

Поскольку ток растворения (i_w) есть поток частиц $\chi \left(\frac{d\tilde{n}_\chi}{dt} \right)$, переносимых

через ДЭС в объем раствора, скорость растворения должна зависеть от заряда поверхности оксидного электрода и, в свою очередь, определять кинетику растворения оксида металла. На заряд поверхности оксида, а следовательно, на скорость его растворения влияют как внешние факторы (концентрация и рН фонового электролита, температура раствора), так и внутренние (число активных центров на поверхности). Кроме того, существенную роль играет массоперенос, но применение вращающегося электрода снимает диффузионные затруднения (в эксперименте).

Как показано ранее, при растворении оксидов железа ток растворения зависит не только от рН раствора, но и от концентрации катионов Fe^{2+} и концентрации анионов фонового электролита. Лимитирующей стадией в данном случае является переход гидратированных катионов Fe^{2+} через ДЭС в раствор [9].

Предположим, что для пассивного медного электрода частицей, переносимой через ДЭС, является $CuOH^+$. Рассмотрим поляризационную кривую, полученную для дискового вращающегося (500 мин^{-1}) медного электрода (1 н NaOH, скорость развертки 10 мВ/мин) (рис. 2).

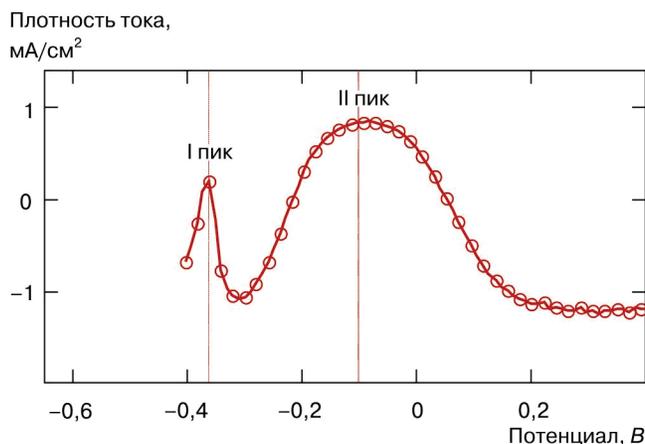


Рис. 2. Поляризационная кривая вращающегося медного электрода (потенциал по насыщенному хлорсеребряному электроду)

На кривой наблюдаются два пика активного растворения и область пассивности. Объяснение пиков позволит выявить частицы, участвующие в лимитирующей стадии, и предложить пути интенсификации растворения оксидов [10].

Представляет интерес интерпретация пиков в рамках модели Лоренца, согласно которой суммарная величина анодного тока определяется суммой парциальных токов: $i_a = \sum_0^n i_n$, которые зависят от доли покрытия θ гидроксосоединениями меди различных степеней окисления (CuOH^0 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuOOH , CuO_2). Степень покрытия θ определяется суммированием изотерм Ленгмюра, которые зависят от потенциала и pH электролита (рис. 3).

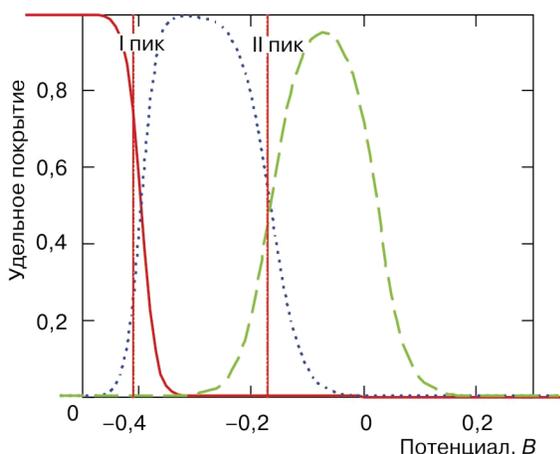


Рис. 3. Зависимость покрытия медного электрода оксидными фазами от потенциала (потенциал по насыщенному хлорсеребряному электроду)

На рисунке видно, что первому пику соответствует максимальное покрытие CuOH^0 , а второй пик является сложным и определяется наличием на поверхности фазовой смеси $\text{Cu}(\text{OH})_2$ CuOOH^0 .

На основании сказанного можно предложить следующую схему растворения оксидов меди (табл. 1).

Таблица

Схема растворения оксидов меди

Стадия	Схема
Гидратация	$\text{CuO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2$
Протонирование	$\langle -\text{S}-\text{CuO}-\text{CuOH}_s \rangle_{\theta_1} + \text{H}^+ + \text{An}^- \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \langle -\text{S}-\text{CuO}-\text{CuOH}_2^+ \dots \text{An}_s^- \rangle_{\theta_2}$
Переход ионов	$\langle -\text{S}-\text{CuO}-\text{CuOH}_2^+ \dots \text{An}_s^- \rangle_{\theta_2} \xrightarrow[\text{ЛИМ}]{k_2} \langle -\text{S}-\text{CuO}_s^- \rangle_{\theta_2} + \text{CuAn}^+ + \text{H}_2\text{O}$ $\uparrow \downarrow$ $\text{Cu}^{2+} + \text{An}^-$
Протонирование	$\langle -\text{S}-\text{CuO}_s^- \rangle_{\theta_2} + \text{H}^+ \xrightarrow{k_3} \langle -\text{S}-\text{CuOH}_s \rangle_{\theta_1}$

На рис. 4 показано моделирование анодного процесса на меди.

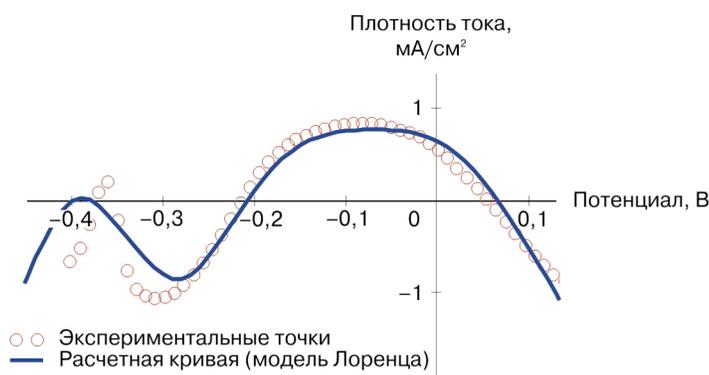


Рис. 4. Моделирование анодного процесса на меди

Как видно из рис. 4, реальность предложенной схемы растворения пассивной меди доказывается совпадением экспериментальных точек и кривой, рассчитанной по модели Лоренца.

Таким образом, анализируя стадии гидратации и протонирования (см. табл.), можно предложить следующие способы активации процессов выщелачивания: 1) уменьшение рН раствора; 2) увеличение концентрации анионов фоновго электролита; 3) увеличение анодной поляризации.

ПРИМЕЧАНИЕ

- (1) Выполнено в цикле научных работ, посвященных 50-летию Российского университета дружбы народов.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Воробьёв А.Е., Каргинов К.Г., Козырев Е.Н. Шахтное подземное выщелачивание полиметаллических руд. — Владикавказ, 2003.

- [2] Пучков Л.А., Воробьев А.Е. Человек и биосфера: вхождение в техносферу. — М.: Изд-во МГГУ, 2000.
- [3] Горичев И.Г. и др. Кинетика и механизмы растворения оксидно-медных фаз в растворах электролитов. — М.: Изд-во РУДН, 2002.
- [4] Горичев И.Г. и др. Комплексообразование на поверхности гидроксидов железа. Экспериментальные данные по адсорбции ионов и поверхностному комплексообразованию // Неорганические материалы. — 1994. — Т. 30. — № 10. — С. 346.
- [5] Davis James A., James Robert O., Leckie James. O. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface // J. of colloid and interface science. — 1978. — Vol. 63. — № 3. — P. 480.
- [6] Воробьев А.Е. Ресурсовоспроизводящие технологии горных отраслей. — М.: МГГУ, 2001.
- [7] Батраков В.В., Барышникова Е.А., Егоров В.В. Идентификация поверхности пассивного железа с помощью иммерсионного метода // Труды XLIII Всероссийской конференции по проблемам математики, информатики, физики, химии. Секции химии: сборник докладов. — М.: Изд. РУДН, 2007.
- [8] Соколов И.В. и др. Использование Mathcad для моделирования и расчета кислотно-основных равновесий. — М.: Прометей, 2007.
- [9] Забенькина Е.О. и др. Моделирование катодного восстановления магнетита в кислых средах // Труды «XLIII Всероссийской конференции по проблемам математики, информатики, физики, химии». Секции химии: сборник докладов. — М.: Изд. РУДН, 2007. — С. 44.
- [10] Аксельруд Г.А., Молчанов А.Д. Растворение твердых веществ. — М.: Химия, 1977.

WAYS SUBSTANTIATION OF COPPER-CONTAINING MINERAL RAW LEACHING INTENSIFICATION FROM THE LORENZ MODEL POSITIONS

I.V. Sokolov

Peoples' friendship university of Russia
Ordzhonikidze str., 3, Moscow, Russia, 117198

I.G. Gorichev

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

S.V. Kuznetsov

Bryansk state university
Bezhitskaya str., 14, Bryansk, Russia, 241036

Based on the experiment and its interpretation in the framework of Lorenz model the ways of intensification of leaching copper from the poor mineral raw have been proposed.

Key words: mineral resources renewal, leaching, Lorenz model.

Соколов И.В., кандидат технических наук, ассистент кафедры нефтепромысловой геологии, горного и нефтегазового дела РУДН, автор 40 публикаций
e-mail: falco.iv@gmail.com



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 и экологии

Кузнецов С.В., кандидат химических наук, доцент кафедры химии Брянского государственного университета, автор 45 публикаций, область научных интересов: электрохимическое поведение металлов в пассивном состоянии, адсорбция на оксидах и пассивных металлах.

