

МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИОГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ЗОНЕ ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ С УЧАСТИЕМ КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА

© 2007 г. А. Б. Птицын*, Т. И. Маркович**, В. А. Павлюкова*, Е. С. Эпова*

*Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН; E-mail: aleksei_pticyn@mail.ru
672090 Чита, ул. Бутина, 26, а/я 147

**Институт геологии и минералогии СО РАН; E-mail: mark@uiggm.nsc.ru
630090 Новосибирск, просп. акад. Контюга, 3

Поступила в редакцию 02.08.2006 г.

Специфика формирования зон окисления сульфидных месторождений обусловлена активно протекающими процессами окисления сульфидов, в результате которых образуются агрессивные сернокислые растворы (до pH = 2 и ниже) [1]. В техногенных ландшафтах, по мнению ряда исследователей, значимую роль в преобразовании рудных и нерудных минералов играют кислотные дожди [2], образование которых в урбанизированных и промышленных областях связано с антропогенной эмиссией CO₂, SO₂ (до 60%) и NO_x (до 30–50%). Экспериментально показано, что оксиды азота и продукты их взаимодействия с водой играют каталитическую роль, в процессе окисления и выщелачивания рудных минералов, прежде всего – сульфидов [3]. В криогенных условиях вымораживание слабокислых (pH = 3.0–5.0) сульфатных природных вод с незначительным ((0.2 – 5) × 10⁻⁴ М) содержанием соединений N(III) приводит к образованию высококонцентрированных (по HNO₂ и H₂SO₄) растворов и создает условия для активного протекания окислительных процессов, что подтверждается недавно установленным экспериментальным фактом аномального увеличения скорости окисления HNO₂ (в 10⁵ раз) в области отрицательных температур [4]. Сказанное позволяет предположить заметное влияние соединений азота на химическое преобразование приповерхностных частей криолитозоны.

Согласно литературным данным [1, 2] и нашим экспериментальным исследованиям [3] из всех кислородных соединений азота наиболее реакционноспособной является азотистая кислота. Высокая активность данного соединения обусловлена амбидентными свойствами молекулы HNO₂, которые выражаются в её способности выступать в роли как окислителя, так и восстановителя в зависимости от состава системы. Азотистая кислота обладает высокой каталитической активностью даже при низких концентрациях (0.001 М) и нормальных температурах (298 К) и увеличивает интенсивность окислительного сер-

нокислотного выщелачивания MeS в несколько раз. Активирующее действие HNO₂ усиливается с ростом ее концентрации и ограничивается лишь диспропорционированием HNO₂ области положительных температур и низких значений pH. В настоящее время экспериментально установлено, что в криогенных условиях устойчивость азотистой кислоты многократно возрастает даже в сильноокислой среде.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Моделирование криогенного выветривания проводили на образцах сульфидной удоканской руды, основными минералами которой являются халькозин, магнетит, кварц, полевой шпат, лимонит, брошантит, ильменит и халькопирит. В экспериментах использовались две фракции с размером частиц: –0.2...+0.063 мм (для изучения кинетики выщелачивания) и –0.063 мм (во всех остальных опытах). Содержание рудных элементов в пробе (в мас. %): Cu – 20.50; Fe₂O₃ – 12.96; FeO – 9.87; S_{общ.} – 6.89; S_{сульфатная} – 0.14, Ag – 199.33 г/т. (хим. анализ выполнен в ЛИЦИМС, г. Чита, аналитик Т.Г. Шевченко).

Выщелачивание руды осуществлялось в прозрачных полиэтиленовых сосудах, позволяющих визуально следить за происходящими изменениями, при двух режимах: замораживании (–20°C) и комнатной температуре (+20°C). Соотношение твердой и жидкой фаз (Т : Ж) составляло 1 : 5 (5 руды на 25 мл раствора) или 2.5 : 1 (5 г руды на 2 мл раствора) в зависимости от цели эксперимента.

Выбор кислотного режима при моделировании процесса выщелачивания определялся двумя обстоятельствами: (1) содержанием серной кислоты в природных водах зон окисления сульфидных месторождений, изменяющимся в широких пределах, по данным полевых наблюдений значения pH составляют 1–3, а местами достигают величины –1...0.46 [5]; (2) преобразованием растворов в процессе замораживания – криогенным

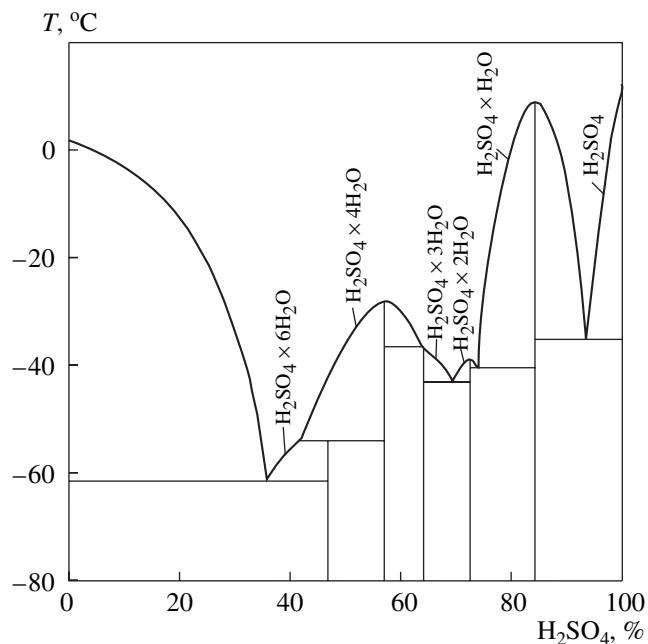


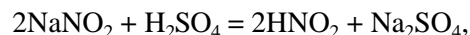
Рис. 1 Диаграмма состояния системы $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ [6].

концентрированием. Охлаждение реакционных смесей (до -20°C) с различным начальным pH приводит к выравниванию концентрации серной кислоты в незамерзающем объеме жидкой фазы в соответствии с диаграммой состояния системы $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ (рис. 1) [6] с пропорциональным уменьшением объема раствора. Таким образом, в области отрицательных температур процесс выщелачивания руды в наших опытах происходил практически в равных условиях по кислотности среды, но при разном соотношении твердой и жидкой фаз. Следует отметить, что величины pH незамерзающих растворов (в момент достижения -20°C) могут несколько отличаться от значения, рассчитанного из данных [6]. Термостатирование реакционных смесей при используемом способе замораживания (в морозильной камере) занимает некоторое время ($\sim 10-15$ мин). На этом этапе происходит частичное выщелачивание меди, что может повлиять на криогенное концентрирование серной кислоты. К сожалению, провести прямые измерения pH раствора в межзерновом пространстве льда нам не удалось.

С учетом сказанного начальная концентрация HNO_2 подбиралась таким образом, чтобы содержание азотистой кислоты в единице объема незамерзающей жидкой фазы было приблизительно одинаковым (~ 5.8 М). Исключением являются 0.5 М растворы H_2SO_4 , содержащие 0.1 М HNO_2 при $+20^\circ\text{C}$ и, соответственно, ~ 0.6 М HNO_2 при -20°C (при более высоких концентрациях в кислых средах в области положительных температур азотистая кислота заметно неустойчива). Минимальное со-

держание HNO_2 в системе обусловлено двумя обстоятельствами: сравнимостью с природными атмосферными осадками (0.0005 М [7]) и возможностью фиксировать заметное ускорение окисления сульфидов в экспериментальных условиях.

Для приготовления рабочих растворов использовали реактивы марки "хч". Начальное содержание серной кислоты в растворах составляло 0.001; 0.01; 0.1; 0.5 М. Азотистую кислоту заданной концентрации (0.001, 0.01 и 0.1 М) получали непосредственно в реакционной пульпе по обменной реакции:



дозируя рассчитанное количество раствора NaNO_2 ; (0.25 мл 0.02 М; 0.25 мл 0.2 М; 0.25 мл 2 М) в реакционный сосуд. С целью установления влияния азотистой кислоты на сернокислотное вскрытие удоканской руды половину экспериментов проводили в аналогичных условиях без добавления нитрита натрия.

При исследовании кинетики процесса продолжительность выщелачивания составляла 5, 15, 30, 60 и 90 дней, в остальных экспериментах 90 дней. Каждая точка на кинетической кривой – результат усреднения по двум (5, 15, 30, 60 дней) и четырем (90 дней) параллелям.

Величину pH растворов до (во всех случаях) и после экспериментов (при $T : \text{Ж} = 1 : 5$) измеряли pH-метром. Величину кислотности жидкой фазы после выщелачивания руды при $T : \text{Ж} = 2.5 : 1$ из-за недостаточного количества раствора определяли при помощи универсальной индикаторной бумаги.

Растворы после полного оттаивания и фильтрования анализировались на содержание меди методом атомной абсорбции на спектрофотометре фирмы "Перкин Элмер" 303 ОВ с приставкой МНS-20 в Аналитической лаборатории Института геологии и минералогии СО РАН (исполнитель В.Н. Ильина). Ошибка анализа не более 3%, а для концентрированных растворов (более 2 г/л) с учетом ошибки при разбавлении – до 6%. Микронзондовый анализ выполнен в Аналитическом центре ОИГГМ СО РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Скорости процессов выщелачивания большинства сульфидов меди пропорционально возрастают с увеличением кислотности среды, концентрации окисляющих агентов и температуры [3, 8]. Интенсивность вскрытия руды при замораживании определяется двумя взаимно компенсирующими факторами: криогенным концентрированием реагентов, ускоряющим процесс, и понижением температуры, замедляющим его. Следовательно, при

Таблица 1. Условия и результаты экспериментов по выщелачиванию меди из удоканской руды сернокислым раствором с добавкой (числитель) и без (знаменатель) HNO₂ (τ = 90 сут; T : Ж = 1 : 5 – прямой шрифт и 2.5 : 1 – курсив)

Концентрация, М		T = -20°C			T = +20°C			k*	
H ₂ SO ₄	HNO ₂	Концентрация Cu, г/л		pH**кон.	Концентрация Cu, г/л		pH кон		
0.5	0.1	8.6	23.1	0.87	14.1	24.6	1.62	0.6	0.9
0.5	–	2.8	21.0	0.61	9.3	22.9	0.95	0.3	0.9
0.1	0.1	4.1	0.2	3.00	1.9	0.06	4.45	2.2	3.3
0.1	–	2.1	4.9	1.87	2.8	0.42	4.18	0.7	11.7
0.01	0.01	0.7	0.04	4.41	0.007	0.03	6.63	100	1.3
0.01	–	0.7	0.3	4.29	0.009	0.02	6.72	78	15.0
0.001	0.001	0.09	0.02	4.66	0.003	0.02	6.65	30	1.0
0.001	–	0.08	0.02	4.62	0.001	0.01	7.32	80	2.0

* k = C_{Cu}(-20°C)/C_{Cu}(+20°C);

** pH измерено после оттаивания.

Таблица 2. Изменение концентрации меди (г/л) в растворе во времени при выщелачивании удоканской руды с добавками (числитель) и без (знаменатель) HNO₂ (T : Ж = 2.5 : 1)

Концентрация кислоты, М		T = -20°C					T = +20°C				
		продолжительность опыта, сут									
H ₂ SO ₄	HNO ₂	5	15	30	60	90	5	15	30	60	90
0.5	0.1	24.3	25.1	23.7	22.5	23.1	22.7	23.9	24.2	23.4	24.6
0.5	–	20.3	20.0	21.0	17.6	21.0	21.8	21.5	22.7	20.0	22.9
0.1	0.1	2.5	1.9	1.3	0.1	0.2	0.4	0.1	0.2	0.06	0.06
0.1	–	4.7	5.0	5.2	4.1	4.9	2.9	2.1	2.0	0.5	0.4
0.01	0.01	0.3	0.3	0.2	0.07	0.04	0.08	0.02	0.03	0.04	0.03
0.01	–	0.5	0.5	0.6	0.3	0.3	0.03	0.03	0.03	0.01	0.02
0.001	0.001	0.03	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.07	0.04	0.04	0.02
0.001	–	0.02	0.03	0.04	0.01	0.02	0.02	0.02	0.09	0.03	0.01

охлаждении реакционной системы скорость процесса может уменьшаться или увеличиваться, в зависимости от преобладания действия того или иного фактора, а также оставаться без изменений при их равнодействии.

Результаты экспериментов по выщелачиванию сульфидной удоканской руды сернокислыми растворами (в том числе с добавлением NaNO₂ при различных температурных режимах представлены в табл. 1.

В исследованном интервале исходной кислотности растворов H₂SO₄ проявились все возможные варианты соотношения скоростей процесса при отрицательной и положительной температурах, коррелирующие с коэффициентами криогенного

концентрирования: возрастание интенсивности извлечения меди в 30–100 раз в слабокислых средах, замедление интенсивности процесса в 1.6–3.3 раза в кислых растворах (0.5 М H₂SO₄) и наименьшее расхождение скоростей выщелачивания (в 0.7–2.2 раза) при H₂SO₄ = 0.1 М.

Эксперименты по изучению кинетики процесса (табл. 2, рис. 2) показали, что выщелачивание протекает довольно быстро – концентрация Cu⁺² в растворе в большинстве случаев достигает максимума в течение 5 дней, активирующее действие азотистой кислоты проявляется преимущественно на стадии активного выщелачивания, а ускорение процесса в криогенных условиях больше на начальном этапе процесса. Уменьшение концен-

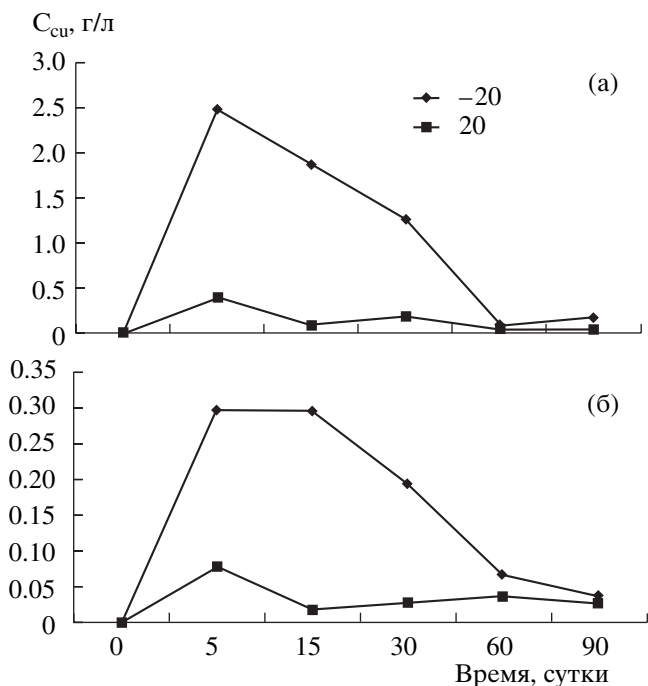
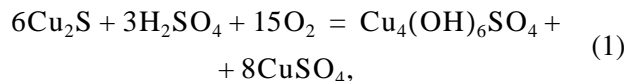


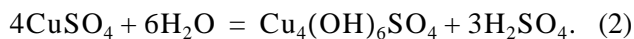
Рис. 2. Зависимость концентрации меди в растворе от времени при разных температурах: при исходном рН 1 (а) и рН 2 (б).

трации меди в растворе на заключительном этапе выщелачивания свидетельствует об образовании вторичных медных фаз, которые действительно были обнаружены в продуктах опытов (рис. 3).

Игольчатые кристаллы (рис. 3) по данным микронзондового анализа соответствуют основному сульфату меди – брошантиту $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$, образование которого можно себе представить как непосредственно в ходе растворения халькозина



так и вследствие гидролиза сульфата меди



Для реакции (1) необходима кислая окислительная обстановка, а в реакции (2) образуется серная кислота, следовательно, выпадение брошантита может в определенной мере компенсировать расход кислоты на растворение халькозина и продлевать процесс.

Формальный пересчет данных табл. 1 с учетом криогенного концентрирования по диаграмме $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ дает результаты, представленные в табл. 3.

Специфика криогеохимической системы заключается в том, что при отрицательных (по Цельсию) температурах существует механизм буферирования концентрации растворенного компонента – вымораживание. Если температура постоянна, то расходование растворенного компонента по какой-либо реакции автоматически приведет к уменьшению объема незамерзающего раствора **при сохранении его концентрации**. Из

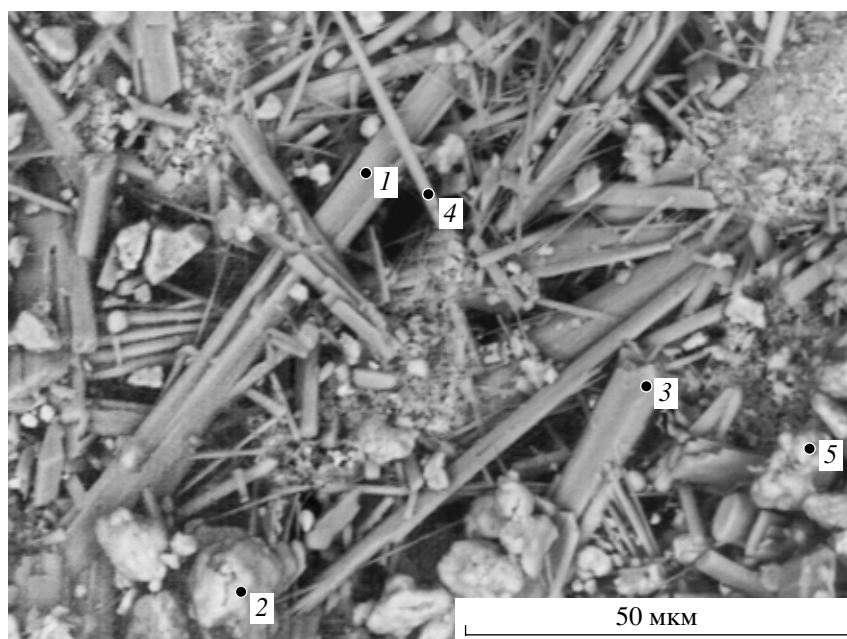
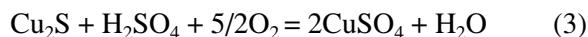


Рис. 3. Новообразованные фазы в экспериментах при отрицательной температуре. Игольчатые кристаллы по данным микронзондового анализа соответствуют $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$.

этого, применительно к нашему случаю, следует, что расходование кислоты, например, по реакции



не приведет к уменьшению ее концентрации, а, следовательно, и к увеличению рН. Иначе говоря, при отрицательной температуре процесс выщелачивания идет при неизменной концентрации растворителя, но при постоянном уменьшении объема незамерзающего раствора и соответственно увеличению отношения Т : Ж. При этом, хотя масса твердой фазы несколько уменьшается (за счет растворения), площадь реакционной поверхности увеличивается вследствие измельчения руды при выщелачивании. При колебаниях температуры этот процесс значительно интенсифицируется за счет морозного растрескивания.

Следовательно, если при положительной температуре параметром процесса, характеризующим расход кислоты, является рН, то при отрицательной температуре таким параметром следует признать Т : Ж. На рис. 4 показана зависимость концентрации меди в незамерзающем растворе (пересчитанной из аналитических данных с учетом концентрирования) от изменяющегося Т : Ж, независимо от исходного Т : Ж и исходной концентрации реагентов. Как видно, сначала концентрация меди растет и добавка HNO₂ усиливает процесс, а затем ситуация меняется на обратную. При очень больших Т : Ж (малых количествах раствора) большую ошибку, видимо, вносит неполное смачивание твердой фазы, поэтому эти результаты представляются недостаточно надежными и на графике не приводятся.

Таким образом, в наших экспериментах при отрицательной температуре не должно быть постепенного уменьшения кислотности раствора со временем, как это происходит при положительной температуре. Однако уменьшение объема раствора приведет к уменьшению его емкости в отношении растворенных компонентов и, следовательно, к возможности пересыщения. Поэтому, если механизм выщелачивания халькозина соответствует реакции (1), то сульфат меди непременно должен выпадать в твердую фазу при концентрациях более 12.3 мас. % CuSO₄ (примерно 55 г/л меди). На рис. 4 точки, расположенные выше значения 55 г/л, являются виртуальными, избыточная медь должна находиться в виде твердого сульфата меди. Сульфат меди был действительно установлен в продуктах некоторых опытов. Падение концентрации меди в опытах при положительной температуре может быть вызвано также выпадением в осадок гидроокиси меди (при нормальной температуре она становится устойчивой при рН > 5). Однако пока мы в продуктах опытов этой фазы не обнаружили.

Таблица 3. Результаты пересчета данных табл. 1 при T = -20°C и исходного Т : Ж = 1 : 5 учетом криогенного концентрирования

H ₂ SO ₄ (М/л)	HNO ₂ (М/л)	V p-ра (мл)	Cu (г/л)	Т : Ж
0.5	0.1	4.16	51.6	1.2
		4.16	16.8	1.2
0.1	0.1	0.83	123.5	6.0
		0.83	63.2	6.0
0.01	0.01	0.08	218.8	62.5
		0.08	218.8	62.5
0.001	0.001	0.008	281.0	625
		0.008	250.0	625

Завершение процесса выщелачивания при отрицательной температуре может быть вызвано одной из следующих причин:

- исчезновение объекта выщелачивания (в нашем случае – халькозина),
- нехватка кислорода, поскольку сосуд герметически закрыт,
- расходование кислоты и уменьшение объема жидкой фазы ниже критического уровня.

Расходование кислоты и соответствующее увеличение концентрации меди в растворе постепенно переводит раствор из системы H₂O–H₂SO₄ в систему H₂O–CuSO₄, температура эвтектики которой равна -1.5°C [9]. При -20°C и отсутствии азотистой кислоты свободная жидкая фаза в такой системе должна полностью исчезнуть. Из сказанного возникает потребность в экспериментально построенных диаграммах трех- (и более) компонентных систем для области отрицательных температур.

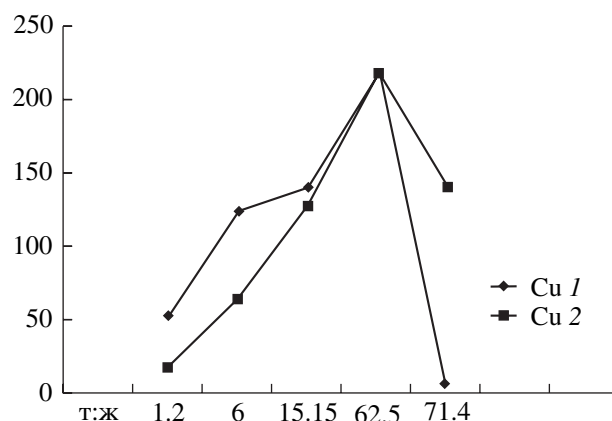


Рис. 4. Зависимость концентрации меди (г/л) в незамерзающем растворе от отношения Т : Ж, изменяющегося в ходе опыта (независимо от исходного Т : Ж и исходной концентрации реагентов). Cu 1 – добавка HNO₂; Cu 2 – без HNO₂.

Дополнительным фактором, осложняющим поведение криогеохимических систем, является образование пленочных растворов – неавтономных фаз [10], место которых на диаграммах состояния рассмотрено нами ранее [11]. Пленочные растворы существенно отличаются по физико-химическим свойствам и замерзают при более низких температурах, чем свободные концентрированные растворы.

ВЫВОДЫ

1. Процессы химического взаимодействия в системе “вода–порода” при отрицательных температурах принципиально отличаются от аналогичных процессов при положительных температурах вследствие действия фактора криогенного концентрирования.

2. Отрицательные температуры при благоприятном сочетании других факторов могут существенно увеличивать скорости гетерогенных химических реакций.

3. Каталитическое действие добавок азотистой кислоты на процесс сернокислотного выщелачивания сульфидов имеет место как при положительных, так и при отрицательных температурах. Однако более активно это действие проявляется при отрицательных температурах и на начальном этапе процесса.

4. Согласно полученным экспериментальным данным, скорость кислотного выщелачивания сульфидов достаточно высока: максимальные концентрации меди в растворе достигались в течение первых суток.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baldwin S.A., Van Weert G. On the catalysis of ferrous sulphate oxidation in autoclaves by nitrates and nitrites // Hydrometallurgy. 1996. V. 42. P. 209–219.
2. Шиврин Г.Л., Колмаков А.А., Поляков М.Л. Кинетика окисления железа (II) в сульфатно-хлоридном растворе в присутствии азотистокислых солей // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. 1980. № 6. С. 42–45.
3. Маркович Е.И., Птицын А.Б. Неконтролируемое кислотное выщелачивание тяжелых металлов из сульфидных отвалов // Химия в интересах устойчивого развития. 1998. № 5. С. 349–354.
4. Takenaka N., Ueda A., Maeda Y. Acceleration of the rate of nitrite oxidation by freezing in aqueous solution // Nature. V. 358. № 27. 1992. P. 736–738.
5. Nordstrom D.K. Chemical modeling of acid mine waters in the Western United States // Meeting Proceedings USGS Water Resources Investigations Report N91-4034. 1991. P. 534–538.
6. Киргинцев А.Н., Трушников Л.Н., Лаврентьева В.Г. Растворимость неорганических веществ в воде. Справочник. Л.: Химия., 1972. С. 67.
7. Тютюнова Ф.И. Гидрогеохимия техногенеза. М.: Наука, 1987. 335 с.
8. Каковский И.А. К вопросу о кинетике окисления смесей сульфидных минералов кислородом в водных растворах // Обогащение руд. 1980. № 3. С. 15–18.
9. Справочник по растворимости солевых систем: В 4 т. М.-Л.: Госхимиздат, 1953–1963. т. IV. 1063. С. 2231–2879.
10. Урусов В.С., Таусон В.Л., Акимов В.В. Геохимия твердого тела. М: ГЕОС, 1997. 500 с.
11. Птицын А.Б. Особые свойства пленочных растворов и их роль в геохимических процессах // Геохимия. 1998. № 12. С. 1291–1297.

Сдано в набор 13.02.2007 г.

Подписано к печати 28.05.2007 г.

Формат бумаги 60 × 88¹/₈

Цифровая печать

Усл. печ. л. 14.0

Усл. кр.-отт. 3.3 тыс.

Уч.-изд. л. 14.1

Бум. л. 7.0

Тираж 234 экз.

Зак. 363

Учредители: Российская академия наук,
Институт геохимии им. В.И. Вернадского РАН

Издатель: Академиздатцентр “Наука”, 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90
Оригинал-макет подготовлен МАИК “Наука/Интерпериодика”
Отпечатано в ППП “Типография “Наука”, 121099 Москва, Шубинский пер., 6