

УДК 542.61

Кинетика выщелачивания пирротина сернокислыми растворами в окислительных условиях с участием азотистой кислоты

Т. И. МАРКОВИЧ

Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии Сибирского отделения РАН, проспект Академика Коптюга, 3, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: marek@uiggm.nsc.ru

(Поступила 11.02.03; после доработки 01.07.04)

Аннотация

Исследована кинетика растворения пирротина в сернокислых растворах, содержащих небольшие добавки азотистой кислоты. Показано, что вскрытие пирротина в данных окислительных условиях проходит через стадии интенсивного начального и последующего медленного растворения. Первая стадия, вероятно, соответствует растворению окисленного слоя на поверхности сульфида и интенсивному неокислительному выщелачиванию с образованием сероводорода. Замедление скорости процесса на второй стадии обусловлено переходом к окислительному режиму выщелачивания и образованием пленки труднорастворимых соединений (окисленного железа с кислородом, элементарной серы) на реакционной поверхности. Активирующее действие азотистой кислоты, по-видимому, проявляется на второй стадии при окислении растворов FeSO_4 молекулярным кислородом. Экспериментально показано, что даже при незначительной концентрации HNO_2 (0.001 М) и низкой температуре (293 К) существенно увеличивается интенсивность регенерации активного агента химического выветривания зоны гипергенеза – ионов Fe^{3+} . В этой связи система $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ может играть значительную роль в окислительных процессах в сульфидных отвалах. Пирит в данной окислительной системе за время проведения эксперимента практически не растворялся.

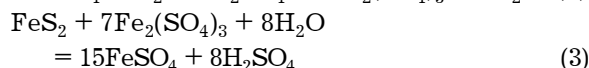
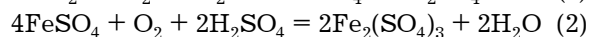
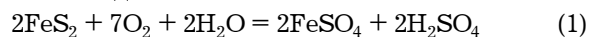
ВВЕДЕНИЕ

Сульфидсодержащие твердые отходы горнорудной промышленности – один из основных источников неконтролируемого загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами. При современной технологии переработки руд подавляющая часть примесей не концентрируется ни в одном из продуктов обогащения, что обуславливает особую токсичность отходов. В гипергенных условиях они испытывают активное воздействие агентов химического и микробиологического выветривания [1].

По распространенности среди сульфидных минералов в отходах горнорудной и металлургической промышленности лидирует пирит, на пятом месте находится пирротин [2]. Поведение сульфидов железа в различных окислительных системах зоны гипергенеза представляет значительный интерес для более глубокого понимания процессов, протекающих

в системе сульфидные отвалы – природные системы.

Согласно результатам многочисленных натуральных и экспериментальных исследований, окисление сульфидных минералов представляет собой комплекс химических и биогеохимических процессов [3]. Окисление пирита – основного кислотопродуцирующего минерала – проходит в три последовательные стадии:



Существует точка зрения, что первые две реакции катализируются мезофильными тионовыми бактериями, особенно вида *Thiobacillus ferrooxidans*, которые обычно присутствуют в отвалах пустых пород и дренажных водах. Интенсивность окисления определяется второй стадией [3].

Важным фактором ускорения процессов окисления молекулярным кислородом в водных растворах является присутствие катализаторов, например, вызывающих образование его активных форм. Роль катализаторов в соответствующих средах способны выполнять элементы, валентное состояние которых может изменяться в присутствии кислорода, например ионы Fe^{3+} , Cu^{2+} . К их числу относятся также оксиды азота и продукты их трансформации в водных растворах (в том числе, азотная и азотистая кислоты) [4, 5].

В работах [6, 7] отмечается, что ускорение процессов окисления молекулярным O_2 с участием кислородных соединений азота протекает по ион-радикальному механизму. Активным началом в данном случае являются продукты диссоциации азотистой кислоты, в частности ион нитрозония NO^+ . Выделяющиеся в ходе процесса оксиды азота легко окисляются в присутствии кислорода и образуют кислоту [8], в результате чего каталитическая способность HNO_2 проявляется даже при незначительных ее концентрациях в растворе (0.001–0.01 М) [9, 10].

Описанный механизм катализа окислительных процессов с участием кислородных соединений азота может иметь место в различных природных и техногенных системах (в атмосфере, почвах, зонах окисления сульфидных месторождений, горнорудных отвалах). Кислородные соединения азота – постоянные компоненты кислотных дождей и при экологической оценке учитываются лишь как кислотообразующие вещества. Однако их вклад в ускорение реакций окисления при выветривании минералов (например, сульфидов и солей $\text{Fe}(\text{III})$) в настоящее время не принимается во внимание.

Механизмы вскрытия сульфидов железа в кислых средах сложны и разнообразны. Для более корректной интерпретации полученных в данной работе результатов рассмотрим современные экспериментальные литературные данные о преобразованиях реакционной поверхности в ходе выщелачивания.

Согласно результатам исследований последних лет [11–14], выщелачивание пирротина в кислотах рассматривается как последовательность стадий окислительного (медленного) и неокислительного (быстрого) раство-

рения. Продолжительность и очередность указанных этапов в значительной степени определяются исходным состоянием поверхности сульфида, температурой и окислительным потенциалом среды.

Растворение пирротинов в бескислородных кислых условиях имеет индукционный период до стадии резкого (на 2–3 порядка) возрастания скорости процесса. Экспозиция на воздухе измельченных в инертной атмосфере (N_2) образцов пирротина приводит к значительному увеличению индукционного периода от нескольких секунд до 2 ч [11]. Происходящие изменения объясняются формированием в окислительной атмосфере зональной структуры на поверхности сульфида: зоны А – верхнего слоя (протяженностью до $5 \cdot 10^{-4}$ мкм), обогащенного соединениями кислорода с $\text{Fe}(\text{III})$ и S, и зоны Б – промежуточного металлодефицитного (протяженностью до $30 \cdot 10^{-4}$ мкм) слоя, содержащего ди- и полисульфидные формы серы. Зоны формируются посредством миграции электронов и атомов железа из объема неизменной фазы пирротина через металлодефицитный слой к границе окисления [15].

Медленной стадии окислительного выщелачивания слоя зоны Б предшествует непродолжительный всплеск скорости процесса (без образования сероводорода), который авторы [11] связывают с растворением верхнего окисленного слоя (зоны А). Согласно данным рентгеноэлектронной спектроскопии, в данном случае в жидкую фазу преимущественно переходят сульфат $\text{Fe}(\text{III})$, гидроксиды и оксигидроксиды $\text{Fe}(\text{II})$, причем оксиды железа (III) оказываются наиболее труднорастворимыми. Максимальные значения скорости извлечения железа в раствор на стадии образования сероводорода и при растворении окисленного слоя сопоставимы [11].

Переход от окислительного к неокислительному растворению FeS сопровождается аккумулярованием отрицательного заряда в поверхностном слое минерала и, как следствие, восстановлением ди- и полисульфидной серы до моносουλфидной формы S^{2-} , стимулирующим неокислительное растворение [14]. Дальнейшее развитие процесса приводит к резкому возрастанию скорости извлечения железа и серы (в 7 и 1200 раз соответ-

ственно) в раствор в форме H_2S и значительной аморфизации поверхности сульфида – формированию массивного (до сотен микрометров) неравновесного металлодефицитного (с отношением $S/Fe > 2$) слоя [11, 12]. Выщелачивание пирротина на данной стадии контролируется скоростью химической реакции на межфазной границе. Экспериментальная энергия активации процесса ($E_a = 70$ кДж/моль) соответствует кинетическому режиму [11].

При выщелачивании пирротина, измельченного в инертной атмосфере, в насыщенном воздухе (аэрацией) кислом электролите доминирует окислительный механизм за исключением начальной стадии (от 0 до 7 мин), соответствующей растворению верхнего окисленного слоя (зоны А). Данный режим характеризуется минимальным образованием сульфата и отсутствием H_2S . В ходе процесса формируется только тонкий неравновесный слой на поверхности сульфида, в котором большая часть железа представлена в форме $O-Fe(III)$, преобладающей в условиях пассивации. В этом случае скорость реакции лимитируется диффузией ионов железа из объема твердой фазы через обогащенный серой слой (зона Б) к поверхности минерала. Скорость процесса прямо пропорциональна корню квадратному из времени выщелачивания ($E_a = 21$ кДж/моль) [11].

Избыток окисляющих частиц (O_2 или Fe^{3+}) в системе приводит к существенному изменению механизма выщелачивания пирротина, значительно увеличивая индукционный период, и состава конечных продуктов реакции. Формы серы в поверхностном слое, по данным рентгеноэлектронной спектроскопии, представлены разновидностями: $\alpha-S^0$ (77 %), S_n^{2-} (17 %) и $O-S$ (6 %) [11].

Данный факт может иметь следующее объяснение. Ключевым моментом растворения FeS с образованием H_2S является преобладание кинетически активной моносульфидной серы на реакционной поверхности над пассивными ди- и полисульфидными формами. Одна из причин образования таких центров связана с аккумулярованием поверхностного заряда в металлодефицитном слое (зоне Б). Очевидно, в присутствии кислорода или ионов железа (III) – акцепторов электронов – избыточный отрицательный заряд на межфазной

границе не достаточен для восстановления S_n^{2-} до S^{2-} , в результате чего сера в раствор переходит в форме сульфата.

При выщелачивании дисперсных и полированных образцов пирита в условиях, аналогичных вскрытию пирротина, авторы [14] не обнаружили доказательств аккумулярования отрицательного заряда в поверхностном слое минерала. Восстановительный механизм растворения FeS_2 проявляется только при применении значительного катодного потенциала [14, 16].

В последнее время большое внимание исследователей уделялось изучению механизма и кинетики широко распространенных как в природе, так и в химических технологиях, процессов окисления пирита и пирротина [11, 16–18], а также солей железа (III) [19–22] молекулярным кислородом в присутствии различных катализаторов. Публикаций по экспериментальному исследованию выщелачивания сульфидов железа серноокислыми растворами в окислительных условиях с участием азотистой кислоты в открытой печати практически нет. В этой связи изучение физико-химических закономерностей поведения $Fe_{0,88}S$ и FeS_2 в окислительной системе $H_2O + O_2 + HNO_2 + H_2SO_4$ представляло определенный интерес.

МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Выбор кислотного и температурного режимов эксперимента проводили на основе литературных данных о процессах, протекающих в терриконах пустых пород и хвостов обогащения горнорудной и металлургической промышленности. Согласно опубликованным результатам исследований [3], в окислительном горизонте сульфидных отвалов преобладают кислые сульфатные воды ($pH \leq 2$). Экзотермический характер большинства процессов окисления сульфидов способствует повышению температуры внутри отвалов (вплоть до 330 К и выше [23]). Принимая во внимание вышесказанное, условия эксперимента изменяли в следующих интервалах: $C_{H_2SO_4} = 0,25-1,02$ М, $T = 293-333$ К, $\omega = 58-168$ с⁻¹, где ω – угловая скорость вращения мешалки.

Концентрация HNO_2 , равная 0.001 М, и давление кислорода ($1.01 \cdot 10^5$ Па) поддерживались постоянными в течение опыта во всех экспериментах.

Эксперименты проводили с пирротиновым концентратом Норильского месторождения и селективным пиритовым концентратом Озерного месторождения. Сульфиды железа измельчали в виброистирателе со стальными барабанами в окислительной атмосфере (воздух). Измельченный материал подвергали ситовому анализу. Размер фракции во всех экспериментах составлял 74 мкм. Удельная площадь поверхности и гранулометрический состав дисперсных образцов в данной работе не определялись. Результаты рентгенофазового анализа показали присутствие в образцах фаз относительно чистого пирита (FeS_2 98 %) и пирротина ($\text{Fe}_{0.88}\text{S}$ 93.2 %), содержащего 1.5 % CuFeS_2 . Сульфиды имеют следующий элементный состав, массовая доля, %: пирит – Fe 45.73, S 52.24, Zn 0.006, Cu 0.003, Pb 0.009, Si 0.42, O_2 0.48; пирротин – Fe 56.97, S 37.33, Cu 0.52, Si 1.88, O_2 2.14.

Опыты проводили в закрытом стеклянном реакционном сосуде вместимостью 0.4 дм³ при непрерывном перемешивании с верхним приводом. В крышку реактора вмонтировали термометр и пробоотборник, снабженный тонкопористым керамическим фильтром. Кислород в реакционную пульпу подавался через специальную трубку под давлением $P_{\text{O}_2} = 1$ атм. Для этой цели использовали два стеклянных сообщающихся цилиндра, частично заполненных насыщенным раствором NaCl. Один из цилиндров соединялся с кислородным баллоном и реакционным сосудом двухходовым краном, другой оставался открытым. Для предотвращения выбросов оксидов азота в атмосферу использовали систему гидрозатвора, соединенную через буферную склянку с отверстием для отвода газов в крышке реактора. Данное устройство подачи и отвода газа позволяло предотвратить создание избыточного давления в реакторе и обеспечить поступление кислорода в реакционную зону по мере необходимости. Температура в реакционной зоне поддерживалась автоматически. Во всех экспериментах масса навески сульфида составляла 2 г, объем сернокислого раствора – 0.2 дм³.

Азотистую кислоту получали по реакции $2\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{HNO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ дозируя нитрит натрия (по 0.16 мл 10 % раствора) непосредственно в реакционную пульпу через определенные интервалы времени (12 мин). Режим подачи раствора NaNO_2 , разработанный нами на основе предварительных исследований поведения азотистой кислоты в аналогичных окислительных условиях, позволяет поддерживать концентрацию HNO_2 максимально приближенной к заданной (0.001 М).

Анализ растворов на содержание в них железа проводили методами комплексонометрического титрования (ошибка определения не превышала 5 %) и атомно-абсорбционной спектроскопии по общепринятым методикам [24]. Для определения макро- и микроструктуры сульфидов использованы рентгенографические методы анализа.

С помощью существующих кинетических моделей выщелачивания дисперсного материала (например, модель сжимающегося ядра и др.) невозможно описать полученные экспериментальные результаты на всем исследуемом временном интервале. Общую скорость растворения пирротина определяли графическим дифференцированием (по тангенсу угла наклона касательных) начальных участков кинетических кривых ($\tau \rightarrow 0$), когда площадь поверхности реагирующих частиц не претерпела значительных изменений [25]. Данный метод позволяет оценить режим выщелачивания лишь на начальном этапе и не дает представлений о характере протекания процесса, который может существенно изменяться в ходе эксперимента.

За фактор, характеризующий скорость перехода Fe^{2+} в Fe^{3+} , принимали время, при котором концентрации окисленной и восстановленной форм железа достигали одинакового значения (τ_p – время достижения равных концентраций). Определение кинетики окисления железа (II) предложенным способом в каком-то смысле носит условный характер, поскольку концентрация Fe^{2+} в растворе увеличивается по мере растворения пирротина. Тем не менее зависимости τ_p от T и $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ отражают характерные особенности окислительного процесса.

Методика расчета основных параметров процесса (энергии активации, порядков реакции по реагентам) и статистическая обра-

ботка экспериментальных результатов не отличались от общеизвестных [26].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние азотистой кислоты на выщелачивание пирротина представлено на рис. 1. На кинетической кривой явно выделяются две стадии: интенсивного начального (от 0 до 10 мин) и последующего медленного растворения (от 10 до 120 мин). Замедление скорости процесса на втором этапе, возможно, обусловлено образованием пленки труднорастворимых соединений (окисленного железа с кислородом, элементарной серы) на реакционной поверхности.

Рентгенофазовый анализ твердых остатков выщелачивания показал, что при окислении пирротина часть сульфидной серы окисляется до элементарной формы (количественный выход $\alpha\text{-S}^0$ в данной работе не определялся).

Присутствие небольшого количества HNO_2 в растворе (0.001 М) при $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1 \text{ М}$ и $T = 293 \text{ К}$ незначительно (на 10 %, или на 0.1 в долях единицы) увеличивает степень извлечения железа из твердой фазы (α_{Fe}) на второй стадии процесса (см. рис. 1).

Изменение концентраций окисленной и восстановленной форм железа Fe^{3+} и Fe^{2+} в ходе вскрытия пирротина при $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0.25 \text{ М}$ и $T = 293 \text{ К}$ представлено на рис. 2. Подобная форма кинетических кривых наблюдалась для всех экспериментальных условий. Согласно результатам химического анализа, ионы железа (III) во всех опытах фиксируются лишь на второй, медленной стадии выщелачивания

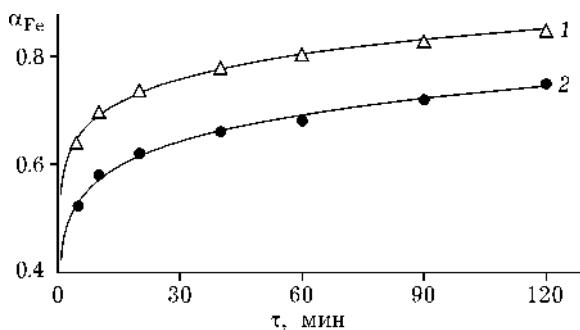


Рис. 1. Влияние азотистой кислоты на кинетику выщелачивания пирротина ($C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1 \text{ М}$, $T = 293 \text{ К}$, $P_{\text{O}_2} = 1.01 \cdot 10^5 \text{ Па}$, $\omega = 168 \text{ с}^{-1}$). C_{HNO_2} , М: 0.001 (1), 0 (2).

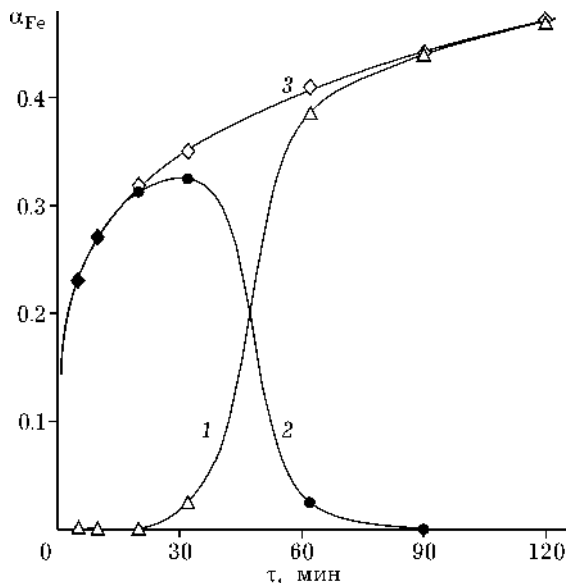
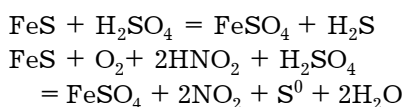


Рис. 2. Кинетические кривые изменения концентраций железа (II) и железа (III) в процессе выщелачивания пирротина ($C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0.25 \text{ М}$, $T = 293 \text{ К}$, $C_{\text{HNO}_2} = 0.001 \text{ М}$, $P_{\text{O}_2} = 1.01 \cdot 10^5 \text{ Па}$, $\omega = 168 \text{ с}^{-1}$): 1 - Fe(II), 2 - Fe(III), 3 - Fe_общ

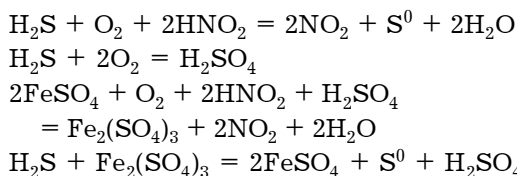
сульфида после того, как степень вскрытия пирротина практически достигла максимального для данных условий значения и в последствии изменяется незначительно. В присутствии азотистой кислоты (при $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1 \text{ М}$, $C_{\text{HNO}_2} = 0.001 \text{ М}$, $T = 293 \text{ К}$) время достижения равных концентраций Fe^{2+} и Fe^{3+} (τ_p) составляет 113 мин. В аналогичных условиях, но без HNO_2 , за время проведения опыта ($\tau = 120 \text{ мин}$) ионы Fe^{2+} с молекулярным O_2 практически не взаимодействуют.

Двухстадийный характер процесса, вероятно, обусловлен изменением механизма выщелачивания от неокислительного с образованием H_2S к окислительному режиму растворения.

Формально можно выделить две составляющие процесса: топохимическое взаимодействие сульфида с компонентами раствора (неокислительное и окислительное)



и реакции, протекающие в объеме раствора:



Отсутствие в системе железа (III) на начальном этапе растворения FeS, вероятно, обусловлено доминированием восстановительного процесса (10) над окислительной реакцией (9), что продолжается до тех пор, пока основная часть H₂S не окислится до элементарной серы или серной кислоты.

В работе [7] исследовано каталитическое действие кислородных соединений азота (NO⁺, NO, NO₂ – продуктов разложения азотной кислоты) на жидкофазное окисление сероводорода молекулярным кислородом в автоклавных условиях. Предложен новый ион-радикальный механизм катализа одностадийного окисления H₂S в H₂SO₄. Показано, что элементарная сера не является промежуточным продуктом реакции, а возникает в результате рекомбинации радикалов: HS[•] + HS[•] = H₂S + S. Акт обрыва цепи проявляется при недостаточном количестве катализатора – иона нитрозония NO⁺ (C_{HNO₃} = 0.23 M). Вероятность протекания подобных реакций в окислительной системе, содержащей азотистую кислоту (HNO₂ ↔ NO⁺ + OH⁻), очень высока.

При растворении дисперсного материала форма кинетических кривых близка к параболической. Замедление процесса во времени может быть вызвано различными причинами: уменьшением площади поверхности твердой фазы в ходе выщелачивания (при растворении узкой фракции изометрических частиц), в том числе полным растворением мелкой фракции при использовании полидисперсного материала; изменением механизма или режима выщелачивания в ходе процесса и т. д.

В данной работе исследования проводились на полидисперсном материале, содержащем тонкую фракцию сульфида. Полное растворение пылевидных частиц FeS должно внести определенный вклад в повышение интенсивности выщелачивания на начальном этапе.

Кроме того, в процессе измельчения пирротина в окислительной атмосфере (воздух) на поверхности минерала, вероятно, образовалось значительное количество кислородных соединений железа и серы (сульфатов, оксидов, гидроксидов и оксигидроксидов) (зона А). Растворение окисленного слоя также дает существенный (в 9.5 раз) всплеск извлечения железа в раствор (от 550 · 10⁻⁸ до 5200 · 10⁻⁸ моль/м²) при C_{HClO₄} = 0.1 M, T = 313 K на первом этапе вы-

щелачивания (от 25 с до 7 мин), наблюдаемый в работе [11].

Следует отметить, что при специальной подготовке дисперсных образцов пирротина (отмывании мелкой фракции и удалении окисленного слоя предварительным кислотным травлением) кинетические кривые выщелачивания FeS в кислых растворах (HCl) с применением различных окислителей (O₂ и Fe³⁺) и в неокислительных условиях линейны на длительном временном интервале (100 ч) [17]. В этом случае скорости окисления пирротина кислородом и ионами железа (III) оказываются выше по сравнению с неокислительным растворением (в 8 и 70 раз соответственно). Так, при pH 2.75 скорости выщелачивания FeS составляют, моль/(м² · с): 5 · 10⁻¹⁰ (неокислительное растворение), 4 · 10⁻⁹ (окисление O₂), 3.5 · 10⁻⁸ (окисление Fe³⁺). Очевидно, что удаление окисленного слоя с поверхности реагирующих частиц, а также низкие значения исходной кислотности раствора (pH 2.75) существенным образом влияют на кинетику выщелачивания пирротина. Известно, что для каждого из сульфидов существует определенное значение pH, выше которого образование H₂S крайне затруднено [27]. Экспериментальные энергии активации вскрытия FeS в окислительных условиях (от 47 до 63 кДж/моль для разных образцов пирротинов) характерны и для кинетического режима.

Растворение пирротина на окислительной стадии (по данным, представленным в работах [11, 12, 14]) приводит к формированию пассивного слоя, содержащего полисульфидные ионы серы и труднорастворимые соединения Fe(III) с кислородом.

При исследовании реакций выщелачивания, осложненных образованием пленок промежуточных и конечных продуктов, не все признаки однозначно характеризуют область протекания процесса. Согласно теории кинетики выщелачивания, наиболее надежным критерием характера процесса считается зависимость скорости реакции от интенсивности перемешивания раствора [26]. Существенным моментом является выполнение условия ламинарного обтекания реакционной поверхности выщелачивающим раствором, что возможно лишь при использовании методики вращающегося диска. В случае растворения

ТАБЛИЦА 1

Влияние интенсивности перемешивания раствора на степень извлечения железа из пирротина.

$C_{H_2SO_4} = 0.25 \text{ M}$, $T = 293 \text{ K}$, $C_{HNO_2} = 0.001 \text{ M}$,
 $P_{O_2} = 1.01 \cdot 10^5 \text{ Па}$

Время τ , мин	Степень извлечения железа в раствор α		
	при ω , c^{-1}		
	58	100	168
5	0.15	0.19	0.23
10	0.19	0.24	0.28
20	0.24	0.28	0.32
40	0.27	0.31	0.36
60	0.31	0.35	0.40
90	0.37	0.40	0.44
120	0.39	0.42	0.47

дисперсных образцов различные точки поверхности частицы сульфида неэквивалентны в диффузионном отношении, и использование в качестве критерия зависимости скорости процесса от интенсивности перемешивания в некоторой степени условно. Кроме того, взаимное трение частиц в турбулентном потоке способствует частичному обновлению реакционной поверхности, степень которого определяется прочностью пленки, что также отражается на общей скорости выщелачивания.

Исследование влияния гидродинамических условий выщелачивания на глубину вскрытия пирротина проводили при $C_{H_2SO_4} = 0.25 \text{ M}$, $T = 293 \text{ K}$. Интенсивность перемешивания реакционной смеси ω изменяли в интервале 58–168 c^{-1} . Экспериментальные результаты представлены в табл. 1. Зависимость скорости процесса v от ω в логарифмической форме выражается уравнением $\ln v = 0.3 \ln \omega - 0.98$. Следовательно, интенсивность выщелачивания FeS пропорциональна скорости вращения мешалки в степени 0.30 ± 0.05 . В данном случае, возможно, изучаемый процесс протекает в соответствии с закономерностями внешней диффузии либо смешанной кинетики. Необходимо отметить, что полученная зависимость характеризует начальную стадию неокислительного растворения пирротина (от 0 до 10 мин). Перемешивание также необходимо для поддержания частиц пирротина во взвешенном состоянии, что в определенной степени обеспечивает равнодоступность поверхности твердой фазы. Скорость вращения

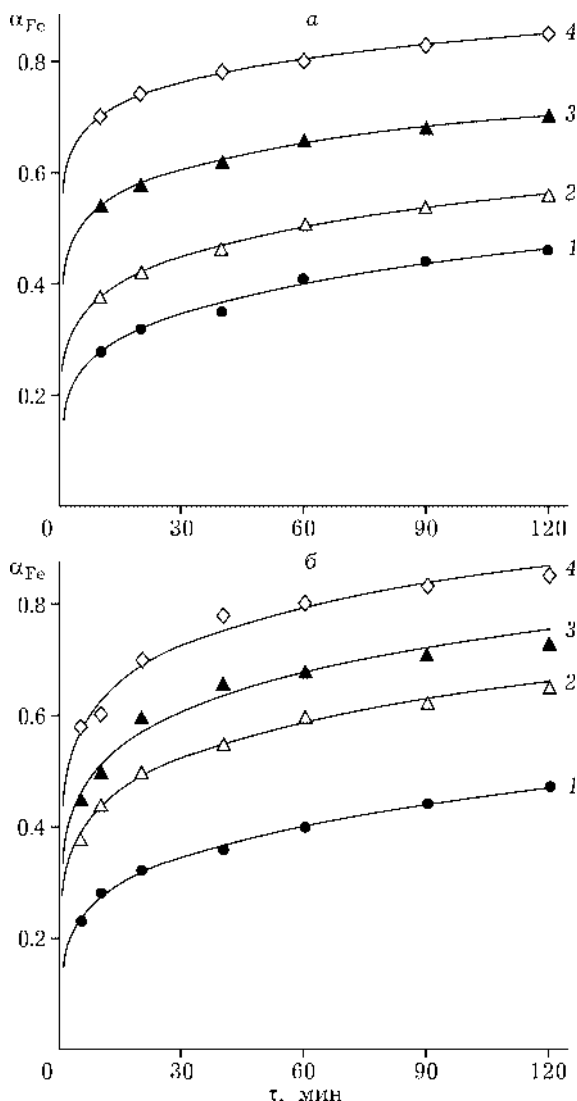


Рис. 3. Кинетические кривые выщелачивания пирротина при различных температурах (а) и концентрациях H_2SO_4 (б): а – T , К: 293 (1), 303 (2), 318 (3), 333 (4); $C_{H_2SO_4} = 0.25 \text{ M}$, $C_{HNO_2} = 0.001 \text{ M}$, $P_{O_2} = 1.01 \cdot 10^5 \text{ Па}$, $\omega = 168 \text{ c}^{-1}$; б – $C_{H_2SO_4}$, М: 0.25 (1), 0.51 (2), 0.75 (3), 1.02 (4); $T = 293 \text{ K}$, $C_{HNO_2} = 0.001 \text{ M}$, $P_{O_2} = 1.01 \cdot 10^5 \text{ Па}$, $\omega = 168 \text{ c}^{-1}$.

мешалки ω , равная 168 c^{-1} , выбрана для всех последующих экспериментов.

Влияние температуры на скорость выщелачивания пирротина в области температур 293–333 К при $C_{H_2SO_4} = 0.25 \text{ M}$ показано на рис. 3, а. Повышение температуры в заданном интервале сопровождается возрастанием степени растворения FeS от 0.41 до 0.80 в течение 1 ч. Индукционный период, предшествующий стадии интенсивного растворения сульфида, в данных экспериментальных условиях не проявляется. Изменение скорости извлечения железа в раствор с температурой на

начальном этапе в логарифмической форме описывается уравнением $\ln v = -3249/T + 7.9$. Экспериментальная энергия активации процесса, вычисленная по тангенсу угла наклона кривой Аррениуса, составляет (27 ± 4) кДж/моль, что немного превышает верхнюю границу, характерную для диффузионных процессов (20 кДж/моль), и соответствует смешанной кинетике.

Временная зависимость глубины выщелачивания пирротина при различной концентрации H_2SO_4 в растворе (от 0.25 до 1.02 М) и $T = 293$ К представлена на рис. 3, б. Зависимость скорости процесса (при $\tau \rightarrow 0$) от исходной концентрации H_2SO_4 в логарифмической форме выражается уравнением $\ln v = \ln C_{H_2SO_4} - 0.79$. Следовательно, скорость окисления пирротина в серно-азотистокислых растворах на начальном этапе пропорциональна $C_{H_2SO_4}$ в степени 1.0 ± 0.2 . Согласно теории кинетики выщелачивания, первый порядок реакции по растворенному реагенту (H_2SO_4) не противоречит критериям процесса, протекающего в переходном режиме.

Таким образом, полученные кинетические характеристики растворения пирротина – довольно большая энергия активации ((27 ± 4) кДж/моль), первый порядок реакции по H_2SO_4 , а также слабая зависимость скорости процесса от гидродинамических условий (в степени 0.30 ± 0.05) – позволяют предположить, что выщелачивание FeS на начальном этапе подчиняется закономерностям смешанной кинетики.

С другой стороны, значительная степень извлечения железа в раствор на стадии быстрого растворения (от 20 до 70 %), достигаемая за 10 мин, свидетельствует о высоких скоростях процесса на данном этапе, характерных для реакции образования H_2S (протекающей, по данным большинства исследователей, в кинетическом режиме, $E_a \geq 40$ кДж/моль). Подобные ситуации уже описаны в литературе. В работе [28] показано, что процесс растворения пирротина в кислой неокислительной среде ($pH < 1$) протекает в смешанном режиме ($E_a = 29$ кДж/моль). Такие же низкие экспериментальные энергии активации (15 и 22.8 кДж/моль) установлены для окислительного выщелачивания пирротинного концентрата и для одного из 12 образ-

цов природных пирротинов солями железа (III) [17, 29]. Снижение экспериментальной энергии активации в нашем случае, возможно, обусловлено использованием полидисперсного материала, содержащего существенное количество пылевидной фракции с повышенной реакционной способностью.

Для более детального описания механизма вскрытия пирротина в системе $H_2O + O_2 + HNO_2 + H_2SO_4$ необходимы дополнительные экспериментальные исследования (контроль изменения различных форм серы (S^{2-} и SO_4^{2-}) в растворе в ходе процесса, определение гранулометрического состава и удельной площади поверхности дисперсных образцов и т. д.).

Исследование кинетических закономерностей окисления Fe^{2+} молекулярным кислородом в сернокислых растворах, содержащих азотистую кислоту, проводили параллельно с изучением процесса вскрытия пирротина.

В табл. 2 представлены экспериментальные результаты влияния кислотности раствора и температуры на скорость изменения соотношения окисленной (Fe^{3+}) и восстановленной (Fe^{2+}) форм железа в ходе выщелачивания (τ_p). Видно, что возрастание концентрации H_2SO_4 в растворе от 0.2 до 1.02 М приводит к замедлению окислительного процесса и увеличению τ_p в 2.4 раза. Аналогичный результат уже описан в литературе [30]. Анализируя достаточно обширный экспериментальный материал, авторы пришли к выводу, что в сульфатных средах рост концентрации кислоты тормозит, а в хлоридных ускоряет окисление железа. Данный факт обусловлен тем, что реакционная способность комплексов $FeSO_4^+$ при взаимодействии с ионом O^{2-} выше по сравнению с Fe^{3+} . В хлоридных растворах

ТАБЛИЦА 2

Влияние концентрации H_2SO_4 и температуры на скорость окисления железа (II).
 $C_{H_2SO_4} = 1.02$ М, $C_{HNO_2} = 0.001$ М, $T = 293$ К,
 $P_{O_2} = 1.01 \cdot 10^5$ Па

$C_{H_2SO_4}$, М	τ_p , мин	T, К	τ_p , мин
0.25	47	293	113
0.51	68	303	68
0.75	96	318	36
1.02	113	333	20

комплекс FeCl^+ реагирует с O_2 быстрее, чем Fe^{2+} , а скорости взаимодействия FeCl^{2+} и Fe^{3+} с O^{2-} сопоставимы. Зависимость логарифма времени достижения равных концентраций железа (II) и (III) от логарифма начальной концентрации H_2SO_4 выражается уравнением $\lg \tau_p = 0.6 \lg C_{\text{H}_2\text{SO}_4} - 2.04$. Порядок по кислоте, установленный таким образом, составляет 0.6 ± 0.1 .

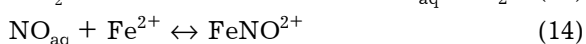
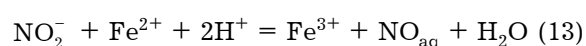
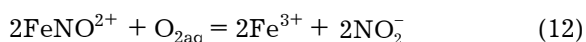
Повышение температуры от 293 до 333 К ускоряет окислительный процесс и приводит к уменьшению времени достижения равных концентрации Fe^{2+} и Fe^{3+} в 5.6 раза. В исследуемом интервале температур увеличение скорости окисления железа (II) в координатах Аррениуса описывается уравнением $\ln \tau_p = 4212/T - 9.6$. Экспериментальная энергия активации данного процесса равна (35 ± 5) кДж/моль.

Дробный порядок реакции по растворенному реагенту (0.6 ± 0.1), значительная зависимость скорости реакции от температуры ($E_a = 35 \pm 5$ кДж/моль) позволяют предположить, что процесс окисления железа (II) в серно-азотистокислой среде протекает в переходном или в кинетическом режиме.

В литературе имеются публикации по изучению влияния кислородных соединений азота на окисление сульфатных, хлоридных и сульфатно-хлоридных растворов железа (II) молекулярным кислородом [8, 20, 31, 32]. Механизм катализа в настоящее время детально не установлен. Окислительная система $\text{NO}_x - \text{H}_2\text{O}$ очень сложна. Одновременно в растворе (с различным количественным содержанием) возможно существование целого ряда соединений: NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_4 , HNO_2 , NO_2^- , HNO_3 , NO_3^- , NO^+ , NO_2^+ , а также продуктов их ассоциации и гидратации.

В области низких концентраций (<0.1 М) активирующее действие азотистой кислоты превосходит каталитическую активность HNO_3 , что убедительно показано в работе [20]. Окисление сернокислых растворов железа (II) молекулярным кислородом в автоклавных условиях ($C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1$ М, $C_{\text{Fe}^{2+}} = 0.2$ М, $T = 393$ К, $P_{\text{O}_2} = 8.10 \cdot 10^5$ Па) при равных концентрациях активатора (0.004 М) протекает интенсивнее в 4.8 раза с использованием NaNO_2 и только в два раза – с участием KNO_3 .

В окислительных процессах нитраты и нитриты восстанавливаются преимущественно до NO , который также существенно ускоряет переход Fe(II) в Fe(III) . Каталитическое действие оксида азота авторы [31] связывают с образованием нитрозильного комплекса железа (II) FeNO^{2+} , обладающего повышенной (в 20 раз) реакционной способностью при взаимодействии с O_2 по сравнению с аквакомплексами Fe^{2+} . Существенный вклад в ускорение окислительного процесса вносят следующие реакции:



Авторы [31] отмечают, что в растворах, насыщенных NO , при $T = 295$ К, $C_{\text{Fe}^{2+}} = 0.05$ М, $C_{\text{HCl}} = 0.1$ М полное окисление железа (II) кислородом воздуха происходит за 12 ч. Причем в отсутствие оксида азота и аналогичных условиях проведения эксперимента степень окисления Fe^{2+} достигает лишь 5 %.

Авторы [9] исследовали кинетику окисления железа (II) в сульфатно-хлоридных средах в присутствии нитрита натрия в широком интервале температур (295–363 К) и значений pH (1.5–3.5). Экспериментально установлено, что при добавлении NaNO_2 ($C_{\text{NaNO}_2} = 0.025$ М) процесс окисления железа (II) кислородом воздуха (в открытом реакторе) в кислой среде значительно ускоряется. Скорость перехода Fe^{2+} в Fe^{3+} находится в линейной зависимости от кислотности раствора. Экспериментальная энергия активации (59 кДж/моль) выше по сравнению с E_a , полученной нами ((35 ± 5) кДж/моль), и характерна для процессов, протекающих в кинетическом режиме. Наблюдаемое расхождение, по-видимому, обусловлено присутствием в наших экспериментах твердой фазы (пирротина), на которой происходит активация молекулярного кислорода, в результате чего дальнейшие превращения в описываемой системе протекают с меньшими затратами энергии.

Исследование кинетики окислительного выщелачивания пирита в сернокислых растворах, содержащих азотистую кислоту ($C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0.25\text{--}1.02$ М, $C_{\text{HNO}_2} = 0.001$ М, $T = 293\text{--}333$ К, $P_{\text{O}_2} = 1.01 \cdot 10^5$ Па), показало, что за

время проведения эксперимента (2 ч) FeS_2 в данных окислительных условиях практически не растворяется.

Согласно литературным данным, выщелачивание FeS_2 в различных окислительных средах протекает в кинетическом режиме ($E_a > 50$ кДж/моль). Высокая степень извлечения железа из твердой фазы ($\alpha_{\text{Fe}} > 0.8$) при выщелачивании FeS_2 растворами HNO_3 достигается лишь в автоклавных условиях при повышенных температуре и концентрации кислоты ($T > 363$ К и $C_{\text{HNO}_3} > 2$ М) [7, 14, 16].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что в процессе выщелачивания пирротина сернокислыми растворами в окислительных условиях (O_2) активирующее действие небольших добавок азотистой кислоты, вероятно, проявляется при окислении FeSO_4 молекулярным кислородом. Экспериментально показано, что даже при незначительных (0.001 М) концентрациях HNO_2 и низкой температуре (293 К) существенно увеличивается интенсивность регенерации активного агента химического выветривания зоны гипергенеза — ионов Fe^{3+} (лимитирующей стадии вскрытия пирита, уравнение (2)). В этой связи система $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ может играть значительную роль в окислительных процессах в сульфидных отвалах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Ю. Е. Саэт, Б. А. Ревич, Е. П. Янин, Геохимия окружающей среды, Недра, Москва, 1990.
- 2 В. А. Чангурия, В. Н. Макаров, Д. В. Макаров, *Геоэкология*, 2 (2000) 136.
- 3 В. С. Kelly, О. Н. Tuovinen, in: Chemistry and Biology of Solid Waste, Springer, Berlin, 1988, p. 33.
- 4 С. Р. Крайнов, Б. Н. Рыженко, *Геохимия*, 4 (1992) 467.
- 5 Д. Н. Клущин, И. Д. Резник, С. И. Соболев, Применение кислорода в металлургии, Металлургия, Москва, 1983.
- 6 Н. М. Эмануэль, Н. Т. Силахтарян, Э. А. Блюмберг и др., *ДАН СССР*, 249 (1979) 912.
- 7 Э. А. Блюмберг, М. Г. Бульгин, С. Б. Сон, *Хим. физика*, 14 (1995) 9.
- 8 Н. Komiyama, Н. Inoue, *J. Chem. Eng. Japan*, 1 (1978) 25.
- 9 Г. Н. Шиврин, А. А. Колмаков, М. Л. Поляков, *Изв. вузов. Цв. металлургия*, 6 (1980) 42.
- 10 Т. И. Маркович, В сб.: Минералогия техногенеза 2001, изд. Ин-та минералогии УРО РАН, Миасс, 2001, с. 62.
- 11 J. E. Thomas, C. F. Jones, W. M. Skinner *et al.*, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62 (1998) 1555.
- 12 Ю. Л. Михлин, Состояние реальной поверхности и особенности кинетики растворения и окисления сульфидов металлов при взаимодействии с растворами кислот: Автореф. дис. ...д-ра хим. наук, Красноярск, 2002.
- 13 Y. Mikhlin, V. Varnek, I. Asanov *et al.*, *Phys. Chem. Phys.*, 2 (2000) 4393.
- 14 J. E. Thomas, W. M. Skinner, R. S. Smart, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65 (2001) 1.
- 15 A. R. Pratt, I. J. Muir, Н. W. Nesbitt, *Ibid.*, 58 (1994) 827.
- 16 J. R. Flatt, R. Woods, *J. Appl. Electrochem.*, 25 (1995) 852.
- 17 M. P. Janzen, R. V. Nicholson, J. M. Schärer, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64 (2000) 1511.
- 18 D. J. Droppert, Y. Shang, *Hydrometallurgy*, 39 (1995) 169.
- 19 C. J. Ottley, W. Davison, W. M. Edmunds, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61 (1997) 1819.
- 20 S. A. Baldwin, G. Van Weert, *Hydrometallurgy*, 42 (1996) 209.
- 21 J. C. Fanning, *Coord. Chem. Rev.*, 199 (2000) 159.
- 22 А. П. Филиппов, Ю. В. Нестеров, В. Ю. Смышляев и др., *Хим. технология*, 6 (2002) 30.
- 23 D. K. Nordstrom, Meeting Proc. USGS Rep. № 91-4034, 1999, p. 534.
- 24 Ф. Умланд, А. Янсен, Д. Тиринг, Г. Вюнц, Комплексные соединения в аналитической химии, Мир, Москва, 1975.
- 25 Р. Шмидт, В. Н. Сапунов, Неформальная кинетика, Мир, Москва, 1985.
- 26 И. А. Каковский, С. С. Набойченко, Термодинамика и кинетика гидрометаллургических процессов, Наука, Алма-Ата, 1986.
- 27 J. P. Lotens, E. Wesker, *Hydrometallurgy*, 18 (1987) 39.
- 28 T. R. Ingraham, T. R. Parsons, L. J. Cabri, *Canadian Metall. Quart.*, 11 (1972) 407.
- 29 А. Л. Крестан, Г. Н. Доброхотов, *Изв. вузов. Цв. металлургия*, 5 (1978) 29.
- 30 В. В. Сысоева, Н. И. Никишова, *ЖПХ*, 11 (1971) 2436.
- 31 В. М. Зятковский, А. П. Филиппов, В. М. Белоусов и др., *Укр. хим. журн.*, 9 (1977) 989.
- 32 Х. К. Оспанов, Физико-химические основы избирательного растворения минералов, Недра, Москва, 1993.