

УДК 669.334

DOI 10.17073/0021-3438-2015-1s-26-29

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ АЗОТНО-КИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СУЛЬФИДНЫХ ПРОМПРОДУКТОВ

© 2015 г. Д.А. Рогожников, С.В. Мамяченков, О.С. Анисимова

Уральский федеральный университет (УрФУ)  
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

Проведены исследования по изучению кинетических закономерностей азотно-кислотного выщелачивания многокомпонентных сульфидных промпродуктов с применением математических методов. Получены кинетические характеристики основных сульфидных минералов изучаемого сырья, подтверждающие, что скорость процесса лимитируется группой кинетических стадий.

**Ключевые слова:** азотно-кислотное выщелачивание, сульфидный промпродукт, кинетика процесса.

There were conducted investigations on research of kinetics of nitric acid leaching of multicomponent sulfide middling products with using of mathematical methods. There were received kinetic characteristics of main sulfide materials of studied raw materials, confirming that process speed is simulated by group of kinetic stages.

**Keywords:** nitric acid leaching, sulfide middling products, kinetic of the process.

### Введение

В последние десятилетия в структуре добываемого полиметаллического сырья произошел значительный сдвиг в сторону увеличения доли труднообогатимой руды в общем объеме производства. Отсюда возникают серьезные трудности, обусловленные усложнением и удорожанием технологий переработки сырья, снижением качества получаемых при обогащении концентратов, увеличением потерь ценных компонентов с различными отвальными хвостами и низкосортными промпродуктами [1, 2]. В связи с этим очевидно появление проблем, связанных с накоплением и дальнейшей утилизацией подобных некондиционных сырьевых ресурсов.

Представляется весьма актуальным поиск технологий переработки подобного сырья, отвечающих современным требованиям ведения технологических процессов, с целью вовлечения содержащих ценные компоненты промпродуктов в цикл производства для повышения экономических показателей [3–5].

Целью данной работы являлась оценка кинетических закономерностей азотно-кислотного выщелачивания сульфидных промпродуктов с использованием математических методов.

### Методика исследований

Математическая модель процесса предполагает некоторые упрощения и допущения относительно протекающих при азотно-кислотном выщелачивании многокомпонентного сульфидного сырья химических реакций. При построении математической модели были заданы следующие условия:

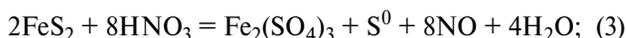
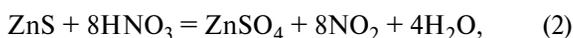
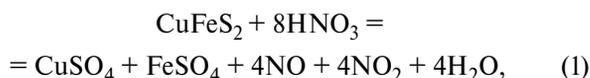
- а) твердый материал (сульфид металла), представленный в мелкодисперсном виде ( $-0,74$  мкм), состоит из сферических частиц одинакового радиуса;
- б) каждая частица состоит из индивидуального вещества и реагирует независимо от остальных;

*Рогожников Д.А. — канд. техн. наук, научный сотрудник кафедры металлургии тяжелых цветных металлов УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: darogozhnikov@yandex.ru.*

*Мамяченков С.В. — докт. техн. наук, профессор той же кафедры. E-mail: svmatyachenkov@ua.ru.*

*Анисимова О.С. — канд. техн. наук, доцент той же кафедры. E-mail: osanis@mail.ru.*

в) на поверхности каждой частицы протекают следующие реакции:



г) интенсивное перемешивание раствора, осуществляемое как при помощи магнитной мешалки, так и за счет выделяющихся газов, обуславливает развитую реакционную поверхность, а следовательно, диффузионные затруднения невелики и в целом имеет место кинетический характер процесса.

Принимая во внимание, что один из реагентов представляет собой твердую фазу, а другой (азотная кислота) находится в растворе, и реакция между ними происходит на границе раздела фаз, скорость реакций (1)–(3) может быть описана следующим образом:

$$V_i = k_{xi} C_{\text{HNO}_3}^{n_i}, \quad (4)$$

где  $V_i = dx/(S \cdot dt)$  — скорость реакции, моль/(мм<sup>2</sup>·мин);  $k_{xi}$  — константы скорости химических реакций (1)–(3);  $C_{\text{HNO}_3}$  — концентрация азотной кислоты, моль/дм<sup>3</sup>;  $n_i$  — порядки реакций;  $S$  — площадь реакционной поверхности, мм<sup>2</sup>.

Величину  $S$  можно связать с дисперсностью частиц и количеством твердого реагента (халькопирита, пирита, сфалерита) с помощью следующих соотношений:

$$S = S_m N, \quad (5)$$

$$N = \frac{V}{V_m} = \frac{m_{\text{ТВ}}/\rho_{\text{ТВ}}}{(4/3)\pi r^3}, \quad (6)$$

где  $S_m$  — площадь реакционной поверхности одной частицы, мм<sup>2</sup>;  $N$  — количество частиц, участвующих в реакции;  $V_m$  — объем одной частицы, мм<sup>3</sup>;  $m_{\text{ТВ}}$  — ее масса, г;  $r$  — радиус, мм;  $\rho_{\text{ТВ}}$  — плотность, г/мм<sup>3</sup>.

Для радиуса реагирующей частицы получим

$$\begin{aligned} r &= \left( \frac{3}{4\pi} V_m \right)^{1/3} = \left( \frac{3}{4\pi} \frac{V}{N} \right)^{1/3} = \\ &= \left( \frac{3}{4\pi} \frac{m_{\text{ТВ}}/\rho_{\text{ТВ}}}{N} \right)^{1/3} = \left( \frac{3}{4\pi} \frac{n_{\text{ТВ}}}{M_{\text{ТВ}}\rho_{\text{ТВ}}N} \right)^{1/3}, \quad (7) \end{aligned}$$

где  $n_{\text{ТВ}}$  — количество вещества, моль;  $M_{\text{ТВ}}$  — молярная масса вещества, г/моль.

Связь площади реакционной поверхности с ко-

личеством прореагировавшего вещества выразим следующим образом:

$$S = N_i^{1/3} (4\pi)^{1/3} (3M_i/\rho_i)^{2/3} (n_{0\text{ТВ}} - x)^{2/3}, \quad (8)$$

$$k_{fi} = N_i^{1/3} (4\pi)^{1/3} (3M_i/\rho_i)^{2/3}, \quad (9)$$

где  $k_{fi}$  — геометрическая постоянная, которая зависит от плотности, формы, молярной массы, дисперсности;  $n_0$  — исходное количество сульфида металла,  $x$  — количество прореагировавшего вещества, моль [6].

Подставляя уравнение (8) в (4), получим

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{k_{fi} k_{xi}}{V_{\text{лиq}}^{n_i}} (n_{0i} - x_i)^{2/3} n_{\text{HNO}_3}^{n_i}, \quad (10)$$

где  $n_{0i}$  — исходные количества твердых реагентов, моль;  $V_{\text{лиq}}$  — объем жидкого в пульпе, мм<sup>3</sup>.

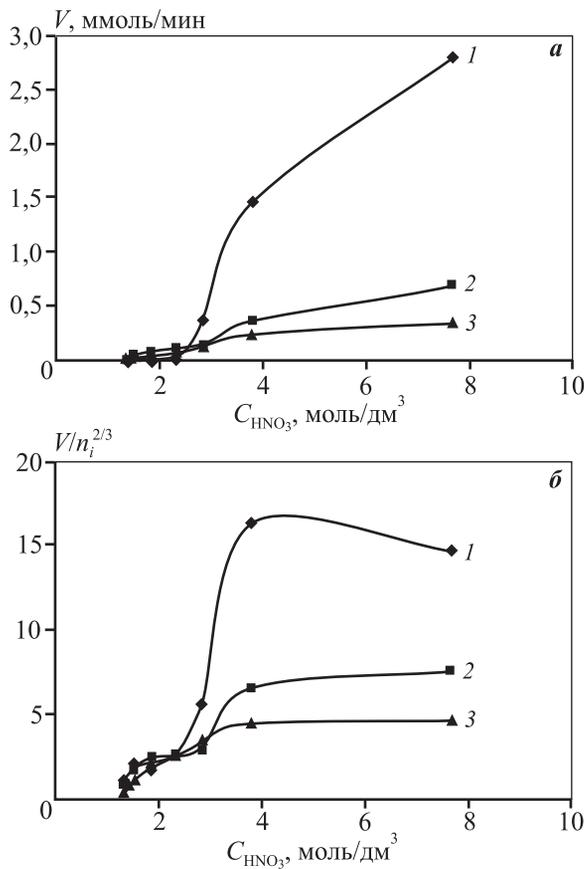
## Результаты и их обсуждение

Зная зависимость количества прореагировавшего вещества от концентрации кислоты, численным дифференцированием экспериментальных данных химического анализа проб, отобранных в течение опыта, рассчитаны удельные скорости процессов растворения сульфидов металлов (рис. 1) [7, 8].

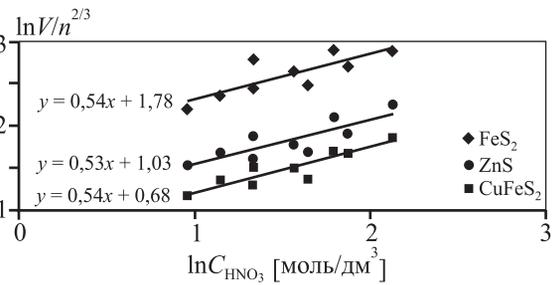
При концентрации азотной кислоты около 3,3 моль/дм<sup>3</sup> происходит резкое изменение характера зависимости  $V-C_{\text{HNO}_3}$ , а также порядка реакции по растворителю, что свидетельствует о смене режима процесса с кинетического на диффузионный.

В диапазоне  $C_{\text{HNO}_3} = 3,5-4,5$  моль/дм<sup>3</sup> скорость процесса не зависит от концентрации кислоты до определенного значения, а затем заметно снижается. Вероятно, это связано с тем, что на начальном этапе реакция является необратимой, а в дальнейшем, по достижении определенной величины  $C_{\text{HNO}_3}$ , на кинетику процесса оказывает влияние близость системы к состоянию равновесия либо уменьшение размеров твердых частиц промпродукта.

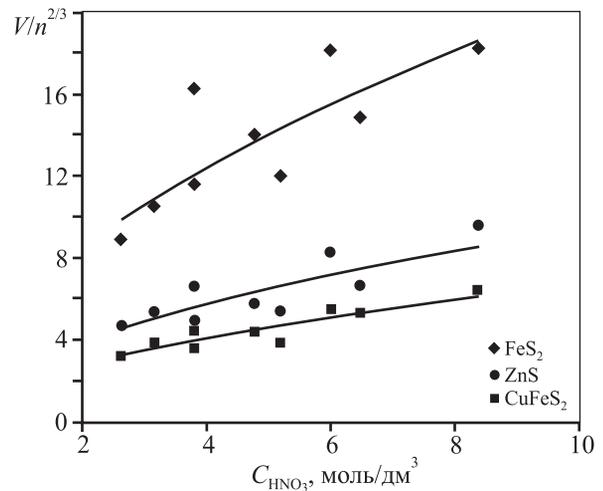
В таблице представлены рассчитанные скорости ( $V/S$ ) и концентрации азотной кислоты во временном интервале 20–120 мин для всех проведенных в разных условиях (соотношения Ж : Т и  $V_{\text{HNO}_3}/V_{\text{H}_2\text{O}}$ ) экспериментов [9]. Для построения необходимых кривых рассчитаны основные параметры ( $x_1-x_3$  — количества прореагировавшего вещества и  $V_1-V_3$  — скорости процессов) в различных временных диапазонах.



**Рис. 1.** Зависимости скорости реакции (а) и удельной скорости (б) растворения сульфидов металлов от концентрации азотной кислоты  
1 – CuFeS<sub>2</sub>, 2 – ZnS, 3 – FeS<sub>2</sub>



**Рис. 2.** Зависимость логарифма удельной скорости растворения сульфидов металлов от логарифма концентрации азотной кислоты



**Рис. 3.** Зависимость удельной скорости растворения сульфидов металлов от концентрации азотной кислоты  
Точки — опытные данные,  
линии — расчет по формально-кинетическому уравнению (11)

**Расчетные значения параметров для определения кинетических характеристик**

Ж : Т	$V_{HNO_3}/V_{H_2O}$	$C_{HNO_3}$ , моль/дм <sup>3</sup>	$x_1$ , ммоль	$V_1/S$ , ммоль/мин	$x_2$ , ммоль	$V_2/S$ , ммоль/мин	$x_3$ , ммоль	$V_3/S$ , ммоль/мин
9 : 1	60/120	2,6	13	3,3	16	4,7	43	9,0
7 : 1	60/80	3,1	12	3,9	15	5,5	38	10,6
5 : 1	60/40	3,8	12	4,5	13	6,7	27	16,3
9 : 1	80/100	3,8	12	3,7	15	5,0	34	11,7
7 : 1	80/60	4,8	12	4,5	15	5,8	32	14,0
9 : 1	100/80	5,2	12	3,9	15	5,5	33	12,0
5 : 1	80/20	6,0	11	5,6	11	8,3	26	18,2
7 : 1	100/40	6,5	12	5,4	15	6,7	28	14,9
5 : 1	100/0	8,4	9	6,5	10	9,6	26	18,3

Прологарифмировав уравнение (10), графическим методом были определены значения порядков реакций и констант скорости процессов азотно-кислотного растворения сульфидов металлов (рис. 2).

Точки на графике удовлетворительно описываются прямыми линиями. Величина  $n$  типична для кинетического режима процесса. Получены близкие значения порядков реакций:  $n_{CuFeS_2} = 0,54$ ,  $n_{ZnS} = 0,53$ ,  $n_{FeS_2} = 0,54$ , что было ожидаемо, так как

халькопирит, сфалерит и пирит обладают схожими свойствами, а следовательно, и схожими механизмами реакций с азотной кислотой. Вычислены константы скорости реакций:  $k_{\text{CuFeS}_2} = \exp 0,68 = 2$ ,  $k_{\text{ZnS}} = \exp 1,03 = 2,8$  и  $k_{\text{FeS}_2} = \exp 1,78 = 5,9$ .

Используя полученные значения  $n$  и  $k$ , рассчитали возможные скорости процессов (1)–(3) по формально-кинетическому уравнению [10]

$$V_i = k_i C_{\text{HNO}_3}^{n_i}. \quad (11)$$

Представленное на рис. 3 сравнение рассчитанных значений с экспериментальными данными из таблицы свидетельствует о сопоставимости полученных результатов.

## Выводы

1. Предложена математическая модель кинетики азотно-кислотного выщелачивания многокомпонентных сульфидных промпродуктов, согласно которой на кинетику процесса оказывают влияние следующие факторы:

- природа выщелачиваемого сульфида;
- концентрация азотной кислоты;
- площадь поверхности твердого сульфида;
- приближение системы к равновесию при насыщении жидкой фазы продуктами реакции.

2. Численным дифференцированием экспериментальных данных химического анализа, полученных методом отбора проб, рассчитаны скорости процессов растворения сульфидов металлов. Установлена зависимость общей ( $dx/dt$ ) и удельной

( $dx/(n^{2/3} \cdot dt)$ ) скоростей от концентрации азотной кислоты.

3. Частные порядки реакций взаимодействия пирита, халькопирита и сфалерита с азотной кислотой сопоставимы:  $n = 0,5$ . Константы скорости процессов растворения составили:  $k_{\text{FeS}_2} = 5,9$ ,  $k_{\text{CuFeS}_2} = 2,0$ ,  $k_{\text{ZnS}} = 2,8$ . Эти данные указывают на то, что скорость процесса лимитируется группой кинетических стадий.

## Литература

1. *Козырев В.С.* // Цв. металлы. 1991. № 12. С. 16–19.
2. *Болатбаев К.Н.* // Пром-сть Казахстана. 2001. № 10. С. 91–93.
3. *Болатбаев К.Н.* Комплексное использование минерального сырья: Состояние, резервы, приоритеты. Алматы: КазгосИНТИ, 2002.
4. *Бочаров В.А.* // Обогащение руд. 1997. № 3. С. 3–6.
5. *Рогожников Д.А., Карелов С.В., Мамяченков С.В.* и др. // Metallurg. 2013. № 3. С. 80–82.
6. *Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А.* Константы неорганических веществ: Справочник. М.: Дрофа, 2006.
7. *Каковский И.А., Поташников Ю.М.* Кинетика процессов растворения. М.: Metallurgiya, 1975.
8. *Джонсон К.* Численные методы в химии. М.: Мир, 1983.
9. *Рогожников Д.А., Карелов С.В., Мамяченков С.В., Анисимова О.С.* // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2013. № 5. С. 22–24.
10. *Розовский А.Я.* Кинетика топохимических реакций. М.: Химия, 1974.