

О. Ф. Петухов, Е. А. Толстов

О. А. Михин, В. Е. Латышев

**ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ
ПРОЦЕССЫ
ПРИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ**

Ташкент

Издательство „ФАН“ Академии наук

Республики Узбекистан

2005

О.Ф. Петухов • Е.А. Толстов • О.А. Михин • В.Е. Латышев

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ

086922

Издательство «ФАН» Академии наук
Республики Узбекистан



Петухов О.Ф., Толстов Е.А., Михин О.А., Латышев В.Е.
Окислительно-восстановительные процессы при
выщелачивании
Ташкент: Фан, 2005

В книге изложены теоретические основы окислительно-восстановительных реакций, приведены многочисленные экспериментальные данные по выщелачиванию металлов из руд и концентратов с применением окислительно-восстановительных процессов.

На примере выщелачивания урана, меди, молибдена, цинка, никеля, марганца, железа, золота и серебра из руд и концентратов с применением различных растворителей показано влияние окислительно-восстановительных процессов на эффективность извлечения металлов в раствор.

Рассмотрены технологические схемы и примеры использования окислительно-восстановительных процессов в промышленности.

В отдельной главе подробно изложено аппаратное оформление процессов выщелачивания.

Книга предназначена для студентов, аспирантов и инженерно-технических работников, занимающихся вопросами гидрометаллургии и геотехнологии.

Рецензенты:

профессор, доктор технических наук Г.С. Саттаров,
кандидат технических наук А.А. Силкин.

П _____ **Рез.-02**
ISBN 5-648-02630-7

Издательство “ФАН”
АН РУз 2005г

ОГЛАВЛЕНИЕ

	ВВЕДЕНИЕ	4
Глава I.	Теоретические основы: основные понятия и определения.....	5
Глава II.	Окислительно-восстановительные процессы при выщелачивании урана.....	18
Глава III.	Окислительно-восстановительные процессы при выщелачивании меди.....	40
Глава IV.	Окислительно-восстановительные процессы при выщелачивании молибдена.....	52
Глава V.	Окислительно-восстановительные процессы при выщелачивании цинка.....	61
Глава VI.	Окислительно-восстановительные процессы при выщелачивании никеля.....	67
Глава VII.	Окислительно-восстановительные процессы при выщелачивании железа.....	72
Глава VIII.	Окислительно-восстановительные процессы при выщелачивании марганца.....	79
Глава IX.	Окислительно-восстановительные процессы при выщелачивании золота и серебра.....	85
Глава X.	Аппаратурное оформление процессов выщелачивания.....	106
	Библиографический список.....	125
	Приложение	130

ВВЕДЕНИЕ

Гидрометаллургия – раздел химической технологии, охватывающий, так называемые, мокрые способы извлечения металлов и их соединений из руд и рудных концентратов, в которых они содержатся.

Основными процессами гидрометаллургии являются выщелачивание металла и выделение его из раствора. **Выщелачивание** – это перевод в раствор одного или нескольких компонентов соответствующим техническим растворителем (водой, раствором кислоты или щелочи) под воздействием физико-химических факторов (температуры, давления, pH и Eh). Основная цель выщелачивания – наиболее полное и селективное извлечение металла (металлов) в раствор.

Надо иметь ввиду, что выщелачивание – это основная технологическая операция в гидрометаллургии, лимитирующая как извлечение металла, так и общезаводские затраты. На показатели выщелачивания оказывают влияние многие факторы: температура, время, давление, концентрация реагентов и т.д. В настоящей книге мы подробно остановимся лишь на окислительно-восстановительных процессах, протекающих при выщелачивании руд, осветив методы управления этими процессами.

Поскольку окислительно-восстановительные реакции, протекающие при выщелачивании, часто сопровождаются образованием комплексных соединений или осадков, мы, напомнив основные понятия и определения, будем обращаться к физико-химическим константам, которые характеризуют свойства этих соединений.

ГЛАВА I.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ: ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ.

1.1. Реакции окисления и восстановления взаимно обусловлены, неразрывно связаны между собой, и не могут рассматриваться отдельно друг от друга. Вот почему их называют реакциями окисления-восстановления (ред-окс-реакциями).

Окислением называют реакцию, связанную с потерей частицей (атомом, ионом или молекулой) электронов, а восстановлением – приобретение электронов.

Вещество, получающее электроны от окисляемого вещества, называют окислителем, а отдающее электроны другому веществу, - восстановителем. Реакции окисления-восстановления всегда связаны с переходом (отдачей или присоединением) электронов и сопровождаются изменением (увеличением или уменьшением) степени окисления элементов.

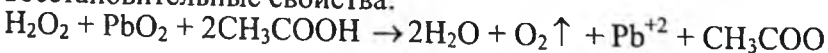
В качестве окислителей в гидрометаллургии применяют: O_2 , O_3 , HNO_3 , MnO_2 , $KClO_3$, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$. Кроме того, следует иметь в виду, что окислителями также являются ионы Ag^+ ; Fe^{+3} ; Cu^{+2} и др.

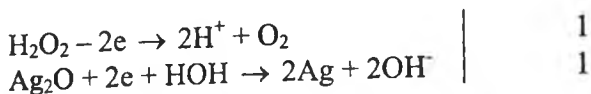
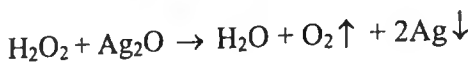
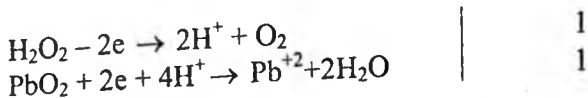
В качестве восстановителей применяют: водород, металлические цинк, железо, алюминий, восстановителями являются также ионы Fe^{+2} , Tl^+ , Cr^{+2} и др.

Одно и то же вещество в зависимости от условий реакции может быть и окислителем и восстановителем. К таким веществам относятся H_2O_2 ; H_2SO_3 ; HNO_2 ; S и др.

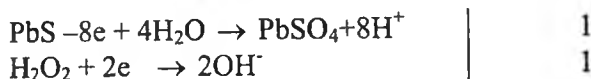
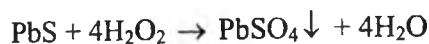
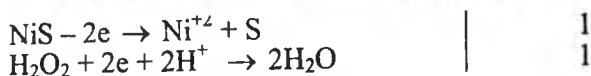
Перекись водорода может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства в различных средах. Все зависит от свойств вещества, с которым она вступает в реакцию.

Под действием многих окислителей она проявляет восстановительные свойства:





При взаимодействии с сильными восстановителями H_2O_2 проявляет окислительные свойства. Например:

$$\text{NiS} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{Ni}^{+2} + 2\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{S} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$$


Нормальный окислительно-восстановительный потенциал (E^0) – важная характеристика атомов ионов, используемая для сравнения их окислительно-восстановительных способностей. Для определения численного значения E^0 составляют гальваническую цепь из испытуемой пары (например, Zn^{+2}/Zn) и нормального водородного электрода ($2\text{H}^+ / \text{H}_2$).

Величина потенциала нормального водородного электрода условно приравнивается нулю.

Потенциалы, измеренные в паре с нормальным водородным электродом при концентрации (активности) ионов, равной 1, и температуре 25°C , называются нормальными (E^0).

В приложении 1 приведены численные значения некоторых нормальных окислительно-восстановительных потенциалов [1,2].

Для определения направления той или иной реакции окисления-восстановления необходимо найти

электродвижущую силу реакции (ЭДС). Для нахождения ЭДС нужно из величины нормального потенциала окислителя вычесть величину нормального потенциала восстановителя.

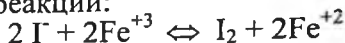
$$\text{ЭДС} = E_{\text{окисл.}}^0 - E_{\text{восст.}}^0 \quad (1.1.)$$

Положительное значение ЭДС указывает на то, что реакция будет протекать.

Рассмотрим несколько примеров.

Пример 1. Пройдет ли реакция между I^- и Fe^{+3} с образованием свободного йода (I_2).

Напишем уравнение предполагаемой окислительно-восстановительной реакции:



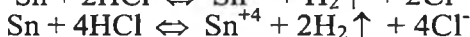
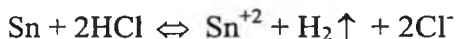
В этой реакции окислителем является Fe^{+3} , а восстановителем I^- . В приложении 1 находим:

$$E_{\text{окисл.}}^0 (E_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}}^0) = +0,771 \text{ В}$$

$$E_{\text{восст.}}^0 = +0,5345 \text{ В}$$

$\text{ЭДС} = 0,771 - 0,5345 = +0,2365$ — величина положительная, следовательно реакция будет протекать.

Пример 2. Протекает ли реакция окисления-восстановления между HCl и металлическим оловом? Возможно окисление олова до 2^x и 4^x валентного состояния по реакциям:



В этих реакциях восстановителем является Sn .

Из приложения 1 находим

$$E_{\text{восст.}}^0 (E_{\text{Sn}/\text{Sn}^{+2}}^0) = -0,136 \text{ В}$$

$$E_{\text{восст.}}^0 (E_{\text{Sn}/\text{Sn}^{+4}}^0) = +0,01 \text{ В}$$

$$E_{\text{окисл.}}^0 (2\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$$

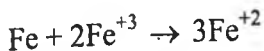
$$\text{ЭДС}_1 = 0 - (-0,136) = +0,136 \text{ В}$$

$$\text{ЭДС}_2 = 0 - (+0,011) = -0,11 \text{ В}$$

Таким образом, олово будет окисляться до 2^x валентного состояния. Поскольку значение ЭДС положительно только для первой реакции.

Пример 3. Произойдет ли химическая реакция, если в раствор сульфата железа (+3) добавить железных стружек.

Уравнение предполагаемой окислительно-восстановительной реакции



Здесь восстановителем является железо, а окислителем ионы Fe^{+3} . В приложении 1 находим

$$E^0_{\text{окисл.}} (\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}) = +0,771 \text{ В}$$

$$E^0_{\text{восст.}} (\text{Fe}/\text{Fe}^{+2}) = +0,440 \text{ В}$$

$$\text{ЭДС} = +0,771 - (-0,440) = +1,221 \text{ В.}$$

Следовательно, протекание реакции возможно.

Окислительно-восстановительные потенциалы зависят от температуры, концентрации окислителя, восстановителя и pH среды.

Количественно эта зависимость выражена уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{окисл.}]^a [\text{H}^+]^m}{[\text{восст.}]^c} \quad (1.2)$$

E — окислительно-восстановительный потенциал, В;

E^0 — нормальный окислительно-восстановительный потенциал, В ;

R — газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль • град.;

T — абсолютная температура раствора, $^{\circ}\text{K}$;

n — число теряемых или приобретенных электронов;

F — число Фарадея, равное 96500 Кулонов;

$[\text{окисл.}]$ — концентрация окислителя, г-ион/л;

$[\text{восст.}]$ — концентрация восстановителя, г-ион/л;

$[\text{H}^+]$ — концентрация ионов водорода, г-ион/л;

a, c, m — выражают численные значения коэффициентов при окислителе, восстановителе и ионах водорода.

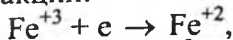
Если в реакции окисления-восстановления ионы H^+ участия не принимают, то при расчетах $[\text{H}^+]^m$ из формулы исключается.

Если заменить константы их числовыми значениями и перейти от натуральных логарифмов к десятичным, при $T=298^{\circ}\text{K}$ ($+25^{\circ}\text{C}$) уравнение (1.2) примет вид:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{окисл.}]^a [\text{H}^+]^m}{[\text{восст.}]^c} \quad (1.3)$$

Рассмотрим на конкретных примерах вычисление окислительно-восстановительных потенциалов реакций с использованием формулы (1.3)

Пример 1. Вычислить окислительно-восстановительный потенциал реакции:



если $[\text{Fe}^{+3}] = 0,005$ г-ион/л; $[\text{Fe}^{+2}] = 0,1$ г-ион/л, и как изменится E при изменении соотношений

$$\frac{[\text{Fe}^{+3}]}{[\text{Fe}^{+2}]} = \frac{1}{10} = 10^{-1} \quad \text{и} \quad \frac{[\text{Fe}^{+3}]}{[\text{Fe}^{+2}]} = \frac{100}{0,1} = 10^3$$

Из приложения. 1 находим $E_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}}^0 = 0,771$ В.

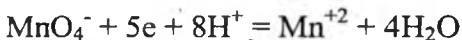
Пользуясь формулой (1.3) рассчитываем:

$$E = 0,771 + 0,059 \lg \frac{0,005}{0,1} = 0,695 \text{ В}$$

$$E_1 = 0,771 + 0,059 \lg 10^{-1} = 0,771 - 0,059 = 0,712 \text{ В}$$

$$E_2 = 0,771 + 0,059 \lg 10^3 = 0,771 + 0,059 \cdot 3 = 0,948 \text{ В}$$

Пример 2. Вычислить E системы, выражаемой уравнением



Если $\text{pH}=1$, а $[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{+2}] = 1$ г-ион/л

$$E = E_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{+2}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{+2}]}$$

Из приложения 1 $E_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{+2}}^0 = 1,52$ В; напомним, что $\text{pH}=1$ соответствует $[\text{H}^+] = 10^{-1}$ г-ион/л.

$$E = 1,52 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{1 \cdot (10^{-1})^8}{1} = 1,43 \text{ В}$$

Нетрудно подсчитать, что увеличение pH системы до $\text{pH}2$ и $\text{pH}3$, приведет к снижению окислительно-восстановительного потенциала до $E=1,33 \text{ В}$ и $E=0,954 \text{ В}$ соответственно.

На этом примере видно, что изменяя pH системы, можно уменьшать или увеличивать E , что дает возможность проводить желаемые реакции окисления-восстановления

данных ионов в присутствии ионов других окислителей и восстановителей.

В табл. 1.1 приведены данные [3] по E^0 некоторых важных кислородсодержащих окислителей в зависимости от pH раствора.

Таблица 1.1.

Значение E^0 некоторых важных кислородсодержащих окислителей от pH среды

№ п/п	Окислитель	E^0 , мВ	
		pH 0	pH 14
1	O (атомарный)	2,42	1,59
2	O ₃	2,07	1,24
3	H ₂ O ₂	1,77	0,88
4	O ₂	1,23	0,40
5	MnO ₂	1,67	0,57
6	NaClO ₃	1,45	0,62
7	NaClO	1,72	1,58

В заключение отметим, что для более точных вычислений E равновесные концентрации в уравнении (1.2) необходимо заменять на активности.

Напомним, что активность $a = f \cdot [c]$, где f - коэффициент активности; c - концентрация иона. Так, для примера 1, с учетом коэффициентов активности $f_{Fe^{+3}} = 0,08$; $f_{Fe^{+2}} = 0,33$

$$E = 0,771 + 0,059 \lg \frac{0,005 \cdot 0,08}{0,1 \cdot 0,33} = 1,409$$

Значения коэффициентов активности некоторых ионов, рассчитанные с использованием формул 1.4 и 1.5, приведены в табл. 1.2.

Поскольку коэффициенты активности зависят от ионной силы раствора:

$$\lg f = 0,5Z^2 \sqrt{I} \quad (\text{для разбавленных растворов } 0,01-0,05 \text{ N}) \quad (1.4)$$

$$\lg f = 0,5Z^2 \sqrt{I} / \sqrt{I} \quad (1.5)$$

Z - заряд иона;

$$I - \text{ионная сила раствора; } I = \frac{1}{2} \sum Z_i^2 \cdot C. \quad (1.6)$$

Таблица 1.2.

Приближенные значения f_{cp} от ионной силы раствора

Заряд иона	Ионная сила раствора						
	0	0,001	0,005	0,010	0,05	0,1	0,2
1	1	0,97	0,93	0,90	0,81	1,76	0,7
2	1	0,87	0,74	0,66	0,44	0,33	0,24
3	1	0,73	0,51	0,39	0,15	0,08	0,04
4	1	0,56	0,30	0,19	0,04	0,01	0,003
H ⁺	1	0,98	0,95	0,92	0,88	0,84	0,83
OH ⁻	1	0,98	0,95	0,92	0,85	0,81	0,80

1.2. Основной характеристикой комплексных соединений является константа устойчивости ($K_{уст}$).

$K_{уст}$ представляет собой отношение концентрации комплексного соединения к концентрации ионов его образующих. Например, для реакции

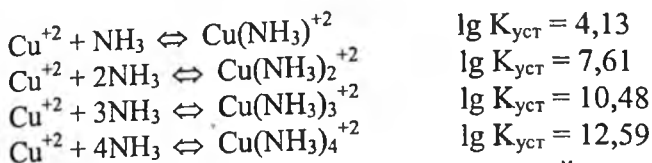


$$K_{уст} = \frac{[Ag(CN)_2^-]}{[Ag^+][CN^-]^2} = 7,14 \cdot 10^{21} \cdot (\lg K_{уст} = 21,1) \quad (1.7)$$

$$\text{С учетом активностей } K_{уст} = \frac{a_{[Ag(CN)_2]^-}}{a_{Ag^+} + a_{CN}^2}$$

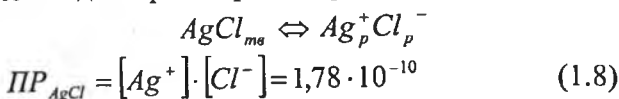
Чем выше $K_{уст}$, тем прочнее комплекс, тем сильнее сдвинуто равновесие реакции вправо.

В зависимости от условий протекания реакции ион металла может образовывать с лигандами несколько комплексов, которых характеризуются своими $K_{уст}$:



Значения $K_{\text{уст}}$ комплексных соединений металлов, рассматриваемых в данной книге, можно найти в работе [1] и другой справочной литературе.

1.3. Основной характеристикой осадков является произведение растворимости ПР, равное произведению активностей ионов малорастворимого соединения в его насыщенном водном растворе. Например, для реакции:



ПР – величина постоянная при неизменной температуре.

В табл. 1.3. приведены величины рН осаждения, растворимости и ПР гидроокисей металлов, а в табл. 1.4 представлены ПР и растворимости сульфидов металлов.

Таблица 1.3.

Растворимость в воде, ПР гидроокисей металлов [29] и рН осаждения [22, с. 169]

Гидроокись	ПР $t=25^\circ\text{C}$	рН	Растворимость, г в 100 мл H_2O	Гидроокись	ПР $t=25^\circ\text{C}$	рН
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$6,3 \cdot 10^{-38}$	2,0	$2,1 \cdot 10^{-9}$	$\text{Th}(\text{OH})_4$	$2,0 \cdot 10^{-50}$	3,5
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$7,1 \cdot 10^{-16}$	5,5	$4,4 \cdot 10^{-5}$	$\text{Ce}(\text{OH})_4$	$1,6 \cdot 10^{-48}$	2,7
$\text{Al}(\text{OH})_3$	$3,2 \cdot 10^{-34}$	4,1	$2,3 \cdot 10^{-8}$	$\text{Ce}(\text{OH})_3$	$1,0 \cdot 10^{-20}$	7,4
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$6,5 \cdot 10^{-6}$	10,0	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$6,3 \cdot 10^{-31}$	5,3
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$7,1 \cdot 10^{-12}$	10,5	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$\text{Hg}(\text{OH})_2$	$1,6 \cdot 10^{-23}$	2,0
$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$1,9 \cdot 10^{-13}$	8,5	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$2,0 \cdot 10^{-15}$	6,7
$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$7,9 \cdot 10^{-16}$	6,0	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$1,4 \cdot 10^{-17}$	2,0
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$5,9 \cdot 10^{-15}$	6,7	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$\text{UO}_2(\text{OH})_2$	$4,0 \cdot 10^{-23}$	4,5
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$8,3 \cdot 10^{-20}$	5,3				

Таблица 1.4

Произведения растворимости и растворимость в воде
некоторых сульфидов при $t=25^{\circ}\text{C}$ [30]

Сульфид	ПР	Растворимость, г/л
Cu_2S	$2 \cdot 10^{-47}$	$1 \cdot 10^{-12}$
CuS	$4 \cdot 10^{-38}$	$2 \cdot 10^{-3}$
PbS	$3,4 \cdot 10^{-28} - 1,1 \cdot 10^{-29}$	$3 \cdot 10^{-9}$
$\gamma\text{-NiS}$	$2 \cdot 10^{-28}$	-
γCoS	$3 \cdot 10^{-26}$	$2 \cdot 10^{-6}$
ZnS	$4,5 \cdot 10^{-24}$	$3 \cdot 10^{-5}$
FeS	$3,7 \cdot 10^{-19}$	$1 \cdot 10^{-4}$
FeS_2	-	$2 \cdot 10^{-8}$
MnS	$7,6 \cdot 10^{-16}$	-

При повышении температуры значение ПР сульфидов заметно увеличиваются (табл. 1.5.)

Таблица 1.5.

Влияние температуры на величины ПР некоторых
сульфидов [31]

Темпера- тура $^{\circ}\text{C}$	CuS	FeS	MnS	ZnS
25	$3,98 \cdot 10^{-38}$	$3,7 \cdot 10^{-19}$	$7,6 \cdot 10^{-16}$	$4,5 \cdot 10^{-24}$
100	$6,61 \cdot 10^{-31}$	$1,28 \cdot 10^{-16}$	$1,08 \cdot 10^{-12}$	$1,20 \cdot 10^{-21}$
200	$1,51 \cdot 10^{-26}$	$2,00 \cdot 10^{-15}$	$1,55 \cdot 10^{-11}$	$3,31 \cdot 10^{-19}$

1.4. Энергия активации (E_x) – важнейшая кинетическая характеристика всех химических процессов. Связь константы скорости химической реакции (K_x) и E_x гетерогенных реакций, к которым относятся реакции выщелачивания, описывается уравнением:

$$K_x = A \cdot \exp - E_x / RT, \text{ где} \quad (1.9)$$

A – предэкспоненциальный множитель.

Если энергия активации равна 5-20 кДж/моль, то процесс диффузионный, если энергия активации равна 50-200 кДж/моль, то процесс протекает в кинетической области. В промежуточной области гетерогенный процесс

выщелачивания лимитируется как диффузией, так и химическим процессом на границе твердая фаза – жидкость.

1.5. Растворимость кислорода в растворах.

Кислород является важнейшим окислителем, применяемым в практике выщелачивания металлов из руд. Скорость протекающих при этом реакций пропорциональна концентрации растворенного кислорода. С повышением температуры – фактора, приводящего к увеличению скорости реакции, растворимость кислорода заметно снижается. В табл. 1.6. приведены данные по растворимости кислорода в воде при общем давлении газовой фазы, включая давление водяных паров, равном 0,101 МПа (1 атм.). [35].

Таблица 1.6.

Растворимость кислорода в воде

Температура, °C	Растворимость кислорода, мг/л	
	Кислород (100% O ₂)	Воздух (21% O ₂)
0	69,5	14,6
5	60,8	12,8
10	53,6	11,3
20	43,3	9,1
30	35,8	7,5
40	30,6	6,4
50	26,2	5,5
60	22,4	4,7
80	13,4	2,8
100	0	0

В промышленной практике для повышения концентрации растворенного кислорода используют автоклавы. Как известно, растворимость газа в жидкости (Г) связано с парциальным давлением газа (р) уравнением Генри:

$$\Gamma = K \cdot p, \quad \text{где} \quad (1.9)$$

К – коэффициент пропорциональности.

Автоклавные процессы осуществляются при относительно невысоких давлениях, и уравнение Генри не имеет существенных погрешностей. Однако, величина К

значительно меняется с изменением температуры и состава растворов. На рис. 1.1 показаны теоретические, а на рис. 1.2 — экспериментальные зависимости растворимости кислорода в воде от температуры и давления [32]. Как видно из рис.1.2, зависимость растворимости кислорода от температуры при различных давлениях имеет сложный характер. Повышение температуры до $100-200^{\circ}\text{C}$ сопровождается падением растворимости кислорода, а при дальнейшем увеличении температуры растворимость газа растет. Поэтому окислительно-восстановительные реакции выщелачивания в автоклавах целесообразно проводить при температуре 200°C и выше, когда обеспечивается одновременно и высокая растворимость газа и большая скорость реакции.

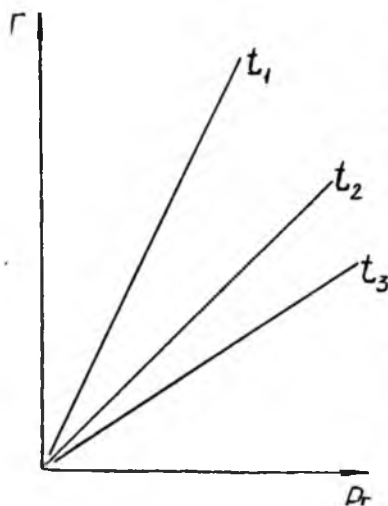


Рис. 1.1 Влияние парциального давления (p) на растворимость газа (Γ) при различных температурах по закону Генри ($t_1 < t_2 < t_3$)

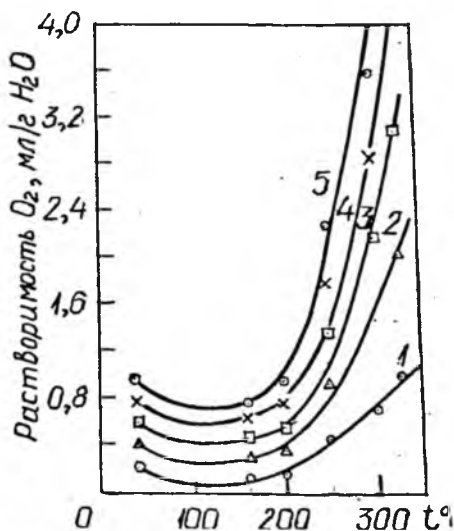


Рис. 1.2 Зависимость растворимости кислорода в воде от температуры при давлении, МПа: 1-0,69; 2-1,38; 3-2,67; 4-2,86; 5-3,45.

Растворимость кислорода также зависит от концентрации растворенных веществ в соответствии с соотношением Сеченова:

$$\lg \frac{\Gamma_0}{\Gamma} = K \cdot C, \text{ где} \quad (1.10)$$

Γ_0 и Γ – растворимости газа в чистом растворителе и растворе соли;

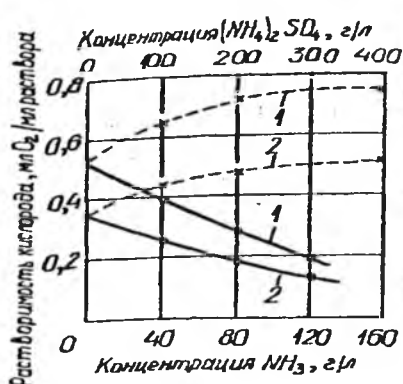
C – концентрация соли;

K – константа.

Это уравнение справедливо лишь для растворов сильных электролитов, а для слабых электролитов эта зависимость может иметь обратный характер (рис. 1.3).

Так, растворимость кислорода с увеличением концентрации аммиака падает, а с повышением концентрации сульфата аммония растет (рис.1.3,а). Что же касается зависимостей растворимости кислорода от его парциального давления в растворах аммиака и сульфата аммония, то они носят прямопропорциональный характер в соответствии с законом Генри (рис.1.3,б).

В смешанных растворах, с которыми постоянно приходится иметь дело в производственных процессах, величина растворимости кислорода принимает самые разнообразные значения. В главе IV будет рассмотрен конкретный пример по влиянию давления и концентраций реагентов на растворимость O_2 при выщелачивании Mo .



(a)



(б)

Рис. 1.3. Растворимость кислорода в водных растворах аммиака и сульфата аммония в зависимости от их концентраций (а) и парциального давления кислорода (б) при 130°C.

_____ растворы NH_3 ; _____ растворы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$;
 Давление кислорода, МПа: 1-3,0; 2-2,0;
 3-83 г/л NH_3 ; 4- 38 г/л NH_3 ; 5-вода; 6- 100 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$;
 7-200 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 8- 300 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Растворимость кислорода от давления и температуры можно рассчитать с использованием эмпирической формулы [6]:

$$\Gamma_0 = \frac{0,064 \cdot P}{33,5 + t} (1,107 - 0,07 \lg P), \quad \text{где} \quad (1.11)$$

P – абсолютное давление в футах столба воды, (1 фут = 0,305 м); t – температура, °C.

086526

ГЛАВА II

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ УРАНОВЫХ РУД

В рудном сырье (табл. 2.1.) уран может быть представлен как трехокисью UO_3 , так и двуокисью урана UO_2 [4]. Например, такие урановые руды как уранинит, настуран и другие содержат преимущественно 4-х валентный уран, а отенит, торбернит, туюмунит – 6-ти валентный уран, UO_3 .

Таблица 2.1.

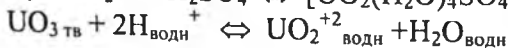
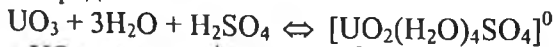
Некоторые минералы урана

Минерал	Формула	Примерный состав
1. Настуран	$x \cdot UO_2 \cdot yUO_3 \cdot zPbO$	$(UO_2 + UO_3) 66-85\%$
2. Уранинит	$x \cdot UO_2 \cdot yUO_3 \cdot zPbO$	$(UO_2 + UO_3) 66-93\%$
3. Торбернит	$CuO \cdot 2UO_3 \cdot P_2O_5 \cdot 12H_2O$	$UO_3 - 57\%$ $CuO - 7,7\%$ $P_2O_5 - 14,5\%$
4. Туюмунит	$CaO \cdot 2UO_3 \cdot V_2O_5 \cdot 8H_2O$	$UO_3 - 46-65\%$ $V_2O_5 - 17-26\%$
5. Уранофан	$CaO \cdot 2UO_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 6H_2O$	$UO_3 - 60-67\%$ $SiO_2 - 14-18\%$

Наиболее применяемые реагенты для выщелачивания урана – серная кислота и сода.

Выщелачивание трехокиси урана в растворах серной кислоты и карбоната натрия протекает быстро и с высоким выходом конечного продукта.

В кислой среде:

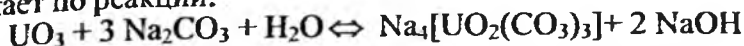


Изобарно-изотермический потенциал реакции
рассчитаем по формуле:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[UO_2^{+2}]}{[H^+]^2} \quad (2.1.)$$

При $\Delta G^0 = -83,6$ кДж/моль (-20 ккал/моль) и концентрации реагентов $[UO_2^{+2}] = 0,01$ моль и $[H^+] = 0,01$ моль (рН=2), значение $\Delta G = -72,31$ кДж/моль (-17,3 ккал/моль), говорит о высокой полноте протекания реакции.

В карбонатной среде процесс выщелачивания UO_3 протекает по реакции:



Реакция идет с образованием хорошо растворимого в воде, устойчивого ($K_{уст} = 5,9 \cdot 10^{22}$) комплексного соединения, что свидетельствует о ее благоприятном протекании.

Нет особых проблем и с кинетикой реакций выщелачивания UO_3 , они протекают достаточно быстро.

Основная проблема перед гидрометаллургами, имеющими дело с выщелачиванием урановых руд, состоит в эффективном выщелачивании двуокиси урана, UO_2 .

Исследования показали, что в разбавленных растворах H_2SO_4 двуокись урана не растворяется, что находится в соответствии с термодинамическими данными. Из уравнения:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[U^{+4}]}{[H^+]^4} \quad (2.2.)$$

следует, что при $[U^{+4}] = 0,01$ моль и $[H^+] = 0,01$ моль $\Delta G = +12,54$ кДж/моль (+3 ккал/моль). Следовательно, в этих условиях растворения UO_2 с участием H^+ не происходит.

Практически не растворяется UO_2 и в концентрированных растворах H_2SO_4 .

Отрицательный результат был получен при растворении UO_2 в растворах соды различной концентрации.

В этой ситуации логично использовать окислительно-восстановительные реакции, способствующие переводу UO_2 в шестивалентный уран UO_3 , который легко выщелачивается растворами серной кислоты или соды.

Окислительно-восстановительные процессы при выщелачивании UO_2 в кислой среде.

При использовании в качестве окислителя кислорода можно предположить следующий механизм выщелачивания UO_2 :

а) растворение газообразного кислорода в кислом растворе O_2 (газ) $\rightleftharpoons \text{O}_2$ (водн.) быстро

б) адсорбция O_2 (раств.) на поверхности UO_2

$2 \text{UO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{UO}_2[\text{O}_2]_{\text{адс.}}$ быстро

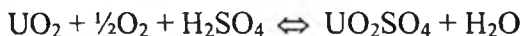
в) диссоциация адсорбированного O_2 , когда атомы переходят со своих адсорбированных мест на реакционные места, что сопровождается окислением UO_2 до UO_3

$2 \text{UO}_2 \cdot [\text{O}_2]_{\text{адс.}} \rightarrow 2 \text{UO}_3$ медленно

г) выщелачивание UO_3 в растворе кислоты

$2 \text{UO}_3 + 4\text{H}^+ \rightarrow 2 \text{UO}_2^{2+}$ быстро

В целом реакцию окисления-восстановления можно представить так:



Энергия активации этой реакции составляет $E=75,6$ кДж/моль (18 ккал/моль) [36].

На практике при осуществлении реакции при нормальных условиях (давление кислорода 1 атм.) растворение UO_2 идет очень медленно (кривая 1 на рис. 2.1.). Объяснение этому факту состоит в том, что при нормальных условиях концентрация растворенного кислорода очень мала (табл. 1.6)

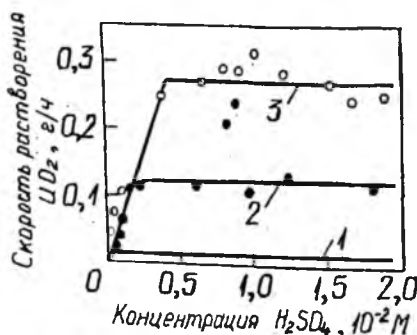


Рис.2.1. Зависимость скорости растворения двуокиси урана от концентрации серной кислоты при температуре 100°C и давлении кислорода, МПа: 1-0,1(1атм); 2-0,68(6,8атм); 3-1,36(13,6атм).

При повышении давления кислорода скорость выщелачивания UO_2 заметно возрастает (кривые 2 и 3 на рис. 2.1.) [5]. Как видно из табл. 2.2, выщелачивание урана под давлением кислорода значительно улучшает технологические показатели процесса: резко снижается расход серной кислоты, сокращается время выщелачивания, получаются более чистые растворы урана [4, с. 115; 5, с. 87].

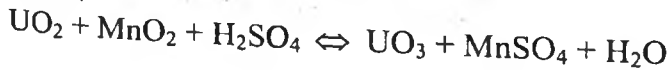
Таблица 2.2.
Показатели сернокислотного выщелачивания урановой руды месторождения Рам-Джанга (Австралия)

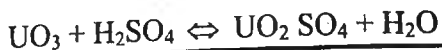
Процесс выщелачивания	Показатели				
	t°C	Время, час	Расход H_2SO_4 , кг/т	Извлечение урана, %	Концентрация примесей, г/л
					Ti Fe
Обычное давление, окислитель – $NaClO_3$	100	8	300-600	90	1 50
В автоклавах под давлением кислорода 1,01 МПа (10 атм.)	150	6	150	94	0,05 3

Несомненный интерес представляет автоклавное выщелачивание урана под давлением кислорода воздуха из сульфидных руд. При водном автоклавном выщелачивании руды, содержащей всего 2% сульфидной серы (в виде пирита), за счет образования серной кислоты по реакции:

$FeS_2 + 3/2O_2 + H_2O \rightleftharpoons FeSO_4 + H_2SO_4$, за 6 ч достигается извлечение урана в раствор на уровне 90-95% при $t = 160^\circ C$ и давлении кислорода 1,01 МПа (10 атм.).

В качестве окислителей при сернокислотном выщелачивании урана наибольшее распространение получили MnO_2 (пиролюзит) и ионы трехвалентного железа (Fe^{+3}). Выщелачивание UO_2 в кислой среде с помощью пиролюзита можно описать следующими реакциями:





С точки зрения термодинамики [7] реакция окисления четырехвалентного урана с помощью пиролюзита весьма благоприятна ($E = 1,22 \text{ В}$), однако, скорость ее невелика: энергия активации составляет $25,2 \text{ кДж/моль}$ (6 ккал/моль) [37]. Как видно из рис. 2.2, даже при мольном соотношении $\text{MnO}_2 / \text{UO}_2 = 125$ за 3 ч. растворяется всего около 50% двуокиси урана.

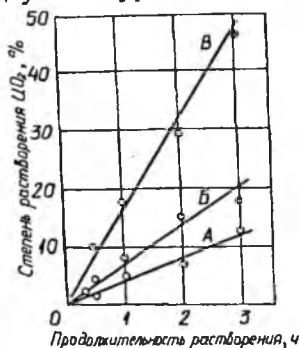


Рис.2.2 Влияние продолжительности растворения и соотношения числа молей MnO_2 и UO_2 на степень перехода двуокиси урана в сернокислый раствор. Отношение $\text{MnO}_2 : \text{UO}_2$; А-5:1; Б-25:1; В-125:1.

Влияние расхода пиролюзита на извлечение урана из руд представлено в табл. 2.3.

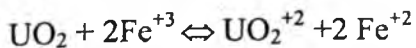
Таблица 2. 3.

Влияние MnO_2 на выщелачивание урана

Расход MnO_2 , кг/т руды	Извлечение, %	
	из настурана	из уранинита
0	85-88	83-86
2	92,3	91,8
6	95,2	94,7
12	95,6	95,4
20	95,6	95,6

Очень эффективным, доступным и дешевым окислителем двуокиси урана являются ионы Fe^{+3} . С их

участием процесс окисления-восстановления протекает по реакции:



Окислительно-восстановительный потенциал этой системы (см. главу 1) будет зависеть от соотношения трехвалентного и двухвалентного железа. Практически полное окисление двуокиси урана достигается при соотношении $\text{Fe}^{+3} / \text{Fe}^{+2} \geq 1$. Источником ионов трехвалентного железа часто служат минералы железа, содержащиеся в руде.

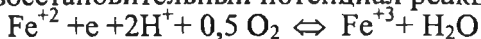
По данным Е.А.Толстова [40] при подземном выщелачивании урана добавление трехвалентного железа в количестве 1-2 г/л к исходному сернокислому раствору значительно повышает интенсивность выщелачивания. Так, при отношении Ж:Т=1,5, исходной концентрации серной кислоты 7 г/л добавление железа (+3) в количестве 2 г/л повышает извлечение урана с 45 до 90% за одно и то же время выщелачивания руды.

В качестве окислителя ионы железа (+3) используют на французском заводе «Сен-Приест». Для этого урановую руду (1000 т/сутки) подвергают выщелачиванию серной кислотой в присутствии гидроокиси железа (+3). Гидроокись железа получают путем осаждения из фильтрата с предварительным удалением из него урана [60, с. 60].

На заводе «Дрифонтейн» (ЮАР) в качестве окислителя также используют ионы трехвалентного железа, которые вводят в процесс выщелачивания в виде сульфата окиси железа. Выщелачивание ведут в пачуках при концентрации свободной серной кислоты 8 г/л, в течение 22 ч при температуре 60°C. При выщелачивании добавляют раствор $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, который получают на собственном заводе по производству серной кислоты обработкой огарка концентрированной серной кислотой при высокой температуре. При исходном содержании урана в руде 0,34 кг/т извлечение достигает 85% [60, с. 66].

На ГМЗ Ленинадского ГХК (Таджикистан) ионы железа(+3) также использовали при сернокислотном выщелачивании урана. Источником ионов железа служили

соединения железа, находящиеся в руде. Специалистами предприятия оригинально был решен вопрос окисления двухвалентного железа в трехвалентное с помощью кислорода воздуха. Дело в том, что железо находящееся в руде представлено в виде Fe^{+2} . Для окисления железа технологи отказались от дорогостоящего пиролюзита, заменив его доступным и дешевым кислородом воздуха. В основе разработанной ими технологии лежат положения, вытекающие из уравнения Нернста (см. главу 1), а именно зависимость окислительно-восстановительного потенциала (Е) от рН реакции. Действительно, нетрудно подсчитать, что при соотношении концентраций $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2} = 1/10$ окислительно-восстановительный потенциал реакции:



при рН =1 составит 0,594 В, а при рН=5 $E = 0,122$ В. Другими словами, если в кислой среде для окисления Fe^{+2} в Fe^{+3} необходимо использовать такие сильные окислители, как MnO_2 или NaClO_3 , то в среде, близкой к нейтральной, можно с успехом применять и кислород воздуха (табл.1.1). На практике технология была реализована следующим образом. Исходная рудная пульпа разделялась на два потока. В первом потоке проводили выщелачивание железа в кислом режиме, рН=1-1,5. Затем потоки объединялись при таком соотношении, что в объединенной пульпе рН=5,0-5,5. При этих значениях рН проводили аэрацию пульпы до полного окисления двухвалентного железа в трехвалентное. Затем в пульпу добавляли серную кислоту и вели выщелачивание урана (+4) в течение 14-16ч, при температуре 60-80°С., в кислом режиме [68,с.60]. О высокой эффективности использования ионов трехвалентного железа в качестве окислителя служат и результаты по кучному выщелачиванию (КВ) урана из руды месторождения Бика (США) [51]. В рудах этого месторождения уран представлен метаторбернитом и уранинитом. Среднее исходное содержание урана в руде составляло 0,16%. Крупность руды, поступающей на выщелачивание находилась в пределах -25+6,6мм. Равновесная концентрация серной кислоты составляла 1,5 – 2,5 г/л. Как видно из результатов табл. 2.4., добавка в сернокислый

выщелачивающий раствор 3 г/л Fe^{+3} приводит к резкому повышению извлечения: за 15 недель кучного выщелачивания извлечение урана возросло с 3,5 до 65,7%.

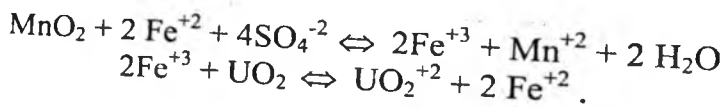
Таблица 2.4.

Результаты по кучному выщелачиванию урана

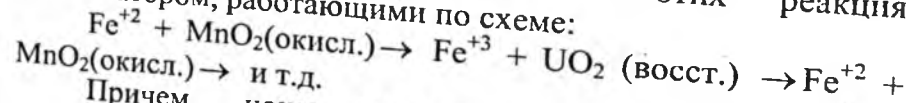
Время выщелачи- вания, недели	Извлечение урана (%) при добавках железа (+3)			
	0	0,5 г/л	1,5 г/л	3,0 г/л
5	2,1	6,4	22,3	34,1
10	2,7	18,5	41,7	52,6
15	3,5	45,2	50,8	65,7

Практика показала, что особенно эффективно выщелачивание двуокиси урана протекает при использовании в качестве окислителей **пирролюзита в сочетании с ионами железа**. По данным исследований [5] введение в сернокислый раствор, содержащий пирролюзит, всего 0,5 г/л Fe^{+3} более, чем в три раза повышает скорость растворения четырехвалентного урана (рис. 2.3.).

Выщелачивание двуокиси урана в этом случае описывается следующими реакциями:



Ионы железа оказываются в этих реакция катализатором, работающими по схеме:



Причем, ионы железа служат переносчиком электронов от урана к окислителю. Зависимости, приведенные на рис. 2.3., наглядно иллюстрируют высокую эффективность использования в качестве окислителей пирролюзита в сочетании с ионами железа [5, с.83].

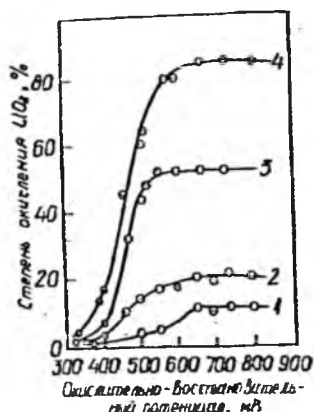


Рис.2.3 Зависимость степени окисления двуокиси урана двуокисью марганца от окислительно-восстановительного потенциала в 25%-ном растворе серной кислоты при следующих условиях:

- 1-20°C, 60 мин.;
- 2-85°C, 15 мин.;
- 3-20°C, 60 мин, добавлено 0,5 г/л Fe^{+3} ;
- 4-85°C, 15 мин, добавлено 0,5 г/л Fe

В действительности, механизм реакции окисления Fe^{+2} двуокисью марганца сложнее [39]. Процесс протекает через последовательную сорбцию ионов Fe^{+2} поверхностью MnO_2 и последующую десорбцию окисленного Fe^{+3} ионами водорода. Т.е. серная кислота в растворе выполняет роль десорбента – поставщика ионов водорода. Скорость реакции зависит от поверхности пиролюзита с ростом которой увеличивается скорость окисления двухвалентного железа. Данные по влиянию температуры, концентрации серной кислоты, количества двуокиси марганца на скорость окисления двухвалентного железа представлены в табл. 2.5 и 2.6.

Таблица 2.5.

Влияние количества двуокиси марганца на окисление железа при температуре 20°C и времени 30 мин.

Количество двуокиси марганца, г	Концентрация, г/л	
	Fe^{+2}	Fe^{+3}
0,139	1,78	0,147
0,415	1,35	0,578
0,695	0,79	1,140
0,975	0,28	1,650
1,090	0,15	1,780
1,640	0,06	1,860
2,180	-	1,932
3,280	-	1,933

Таблица 2.6.

Кинетика реакции окисления двухвалентного железа
пирролюзитом от концентрации серной кислоты и
температуры

Время, мин.	Концентрация, г/л		Концентрация серной кислоты (г/л) и температура (°C)
	Fe ⁺²	Fe ⁺³	
5	0,252	0,703	5 и 20°
10	0,212	0,742	
15	0,193	0,702	
30	0,126	0,809	
45	0,093	0,862	
60	0,071	0,884	
120	0,017	0,938	
5	0,732	4,05	25 и 20°
10	0,535	4,20	
15	0,420	4,35	
30	0,075	4,70	
5	0,170	0,687	5 и 70°
10	0,102	0,850	
15	0,057	0,900	
30	0,022	0,930	
5	0,42	4,35	25 и 70°
10	0,175	4,80	
15	0,083	5,17	

Классическим примером сернокислотного выщелачивания урана с использованием в качестве окислителей пирролюзита и ионов железа может служить технологическая схема переработки руды месторождения Витватерсранд (ЮАР). В рудном материале содержится: урана – 0,02÷0,003% (представлен уранинитом); двуокиси кремния – 85÷95%; железа – 0,5÷0,75%; алюминия –

0,2÷1,5%; серы – 0,2÷1%. Расход пиролюзита составляет 25-30 кг/т, извлечение урана достигает 90%. Типичный состав раствора, полученного в результате сернокислотного выщелачивания этих руд с добавкой пиролюзита, представлен в табл. 2.7. [4 с. 110], технологическая схема представлена на рис. 9.16 (глава 9).

Таблица 2.7.

Состав растворов после выщелачивания

Компонент	U	H ₂ SO ₄	SO ₄	Fe ⁺²	Fe ⁺³	Mn ⁺²	SiO ₂	Cl	S ₂ O ₈ ²⁻
Концентрация, г/л	0,09 - 0,12	3-7	20-40	0,5-0,6	2-4	5-10	1-2	0-0,6	0-0,006

На ГМЗ Приаргуньского ПГХО (Россия) сернокислотное выщелачивание урана из руд проводят также с использованием в качестве окислителей природной MnO₂ и ионов Fe⁺³ [68]. Проектная технология включала дробление и мокрое измельчение руды до крупности – 0,1мм, сгущение полученной пульпы, ее сернокислотное выщелачивание при температуре 60-65⁰С и pH=1,1-1,2 в присутствии природного пиролюзита. В результате многолетней эксплуатации схемы были достигнуты следующие показатели: расход серной кислоты составил 145,8, пиролюзита 12,2 кг/т руды, извлечение урана 96,2-96,6 %. Совершенствование технологии коснулось главным образом условий окисления железа. С учетом опыта ГМЗ Ленинбадского ГХК часть железа окисляют кислородом воздуха при pH = 5,0-5,5, а остальную часть железа – двуокисью марганца при pH=1,5-2,5 (рис.2.4). Усовершенствованная технология позволила сократить расход серной кислоты до 88-96, а пиролюзита до 10,3-10,9 кг/т руды.



Рис. 2.4. Комбинированная схема.

Большой практический интерес представляет технология сернокислотного выщелачивания с использованием в качестве окислителя гетит-пирролюзитовых руд [8]. Эти руды наряду с двуокисью марганца (15-40%) содержат и окисленное железо (5-20%) – источник ионов Fe^{+3} . Отличительной особенностью этой технологии является то, что перед подачей на выщелачивание (кучное или подземное) выщелачивающий раствор пропускают через слой гетит-пирролюзитовой руды. Способ позволяет значительно сократить расход окислителя, надежно поддерживать ОВП (за счет регулирования скорости пропускания раствора через колонну) и, в итоге, при заданной полноте извлечения металла значительно сократить время выщелачивания.

В табл. 2.8. приведены данные по кинетике изменения концентрации двух-, - и трехвалентного железа, а также ОВП и pH сернокислого остаточного раствора ПВ. Перемешивание осуществляли с гетит-пирролюзитовой рудой крупностью -1мм, содержащей 17% пирролюзита и 8% гетита, при отношении фаз Т:Ж=1:2 и температуре $25^{\circ}C$.

Таблица 2.8.

Кинетика окисления сернокислых остаточных растворов ПВ в статических условиях
Исходная концентрация серной кислоты 3,8 г/л; сульфат ионов – 16,8 г/л.

Время агитации, мин.	ОВП, мВ	рН	Концентрация в растворе, г/л		
			Fe^{+2}	Fe^{+3}	Fe (общ.)
0	410	1,40	0,75	0,61	1,36
0,5	590	1,95	0,08	1,33	1,41
1,0	610	2,45	-	1,47	1,47
2,0	620	2,51	-	1,52	1,52
2,5	590	2,82	-	1,35	1,35
5,0	570	2,94	-	1,21	1,21

Как видно из результатов табл. 2.8, скорость процесса окисления двухвалентного железа в трехвалентное весьма высокая: за 1 мин. контакта фаз все двухвалентное железо переходит в трехвалентное, а ОВП раствора увеличивается с 410 до 610 мВ. Суммарная концентрация железа в растворе возрастает за счет растворения железа из гетита. Увеличение времени агитации при данном отношении Т:Ж=1:2 более 2,5 мин. приводит к повышению рН раствора за счет реагирования серной кислоты с минералами руды. Происходит также снижение концентрации железа вследствие его гидролиза. Целесообразно поэтому вести окисление растворов, содержащих двухвалентное железо, в динамическом режиме, пропуская раствор через слой гетит-пиролюзитовой руды. Как видно из результатов опытных работ, приведенных в табл. 2.9, крупность гетит-пиролюзитовой руды должна находиться в пределах +1 – 5 мм, а объемная скорость пропускания раствора, $V=0,5 - 1,0 \text{ ч}^{-1}$.

Таблица 2.9.

Окисление остаточных растворов ПВ гетит-пиrolюзитом в динамических условиях

Крупность руды, мм	ОВП, мВ		
	$V=0,1-0,2 \text{ ч}^{-1}$	$V=0,5-1,0 \text{ ч}^{-1}$	$V=1-2 \text{ ч}^{-1}$
-1	Раствор не фильтруется		
+1 - +5	610-620	600-620	570-600
+5 - +10	430-450	420-430	410-420

На рис. 2.5 приведена принципиальная технологическая схема кучного или подземного выщелачивания урана с использованием в качестве окислителя гетит-пиrolюзитовой руды. Как видно из этого рисунка принципиальная новизна схемы состоит в том, что выщелачивание руды производится обратным сернокислым раствором, пропускаемым через колонну с гетит-пиrolюзитовой рудой со скоростью, обеспечивающей получение заданного значения ОВП.

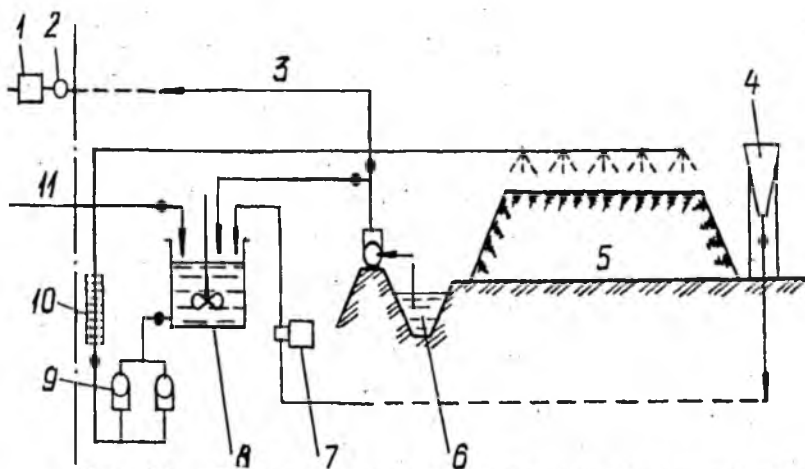


Рис. 2.5 Технологическая схема кучного выщелачивания с применением в качестве окислителя гетит-пиrolюзитовых руд.

1-автоматический пробоотборник; 2- расходомер; 3-раствор на сорбцию; 4-емкость с серной кислотой; 5-штабель урановой руды; 6-зумпф для сбора уранового продуктивного раствора; 7-подача кислоты дозирующим насосом; 8- емкость для приготовления разбавленного раствора серной кислоты; 9-насосы для подачи кислоты на орошение руды; 10-колонна с гетит-пиролюзитовой рудой; 11-сбросные растворы.

Хлорат натрия (NaClO_3) – окислитель, также нашедший применение при сернокислотном выщелачивании четырехвалентного урана на некоторых заводах США и Канады. Механизм процесса окисления можно описать уравнением:



Рассчитаем окислительно-восстановительный потенциал системы при $\text{pH} = 1$ и концентрации хлорат - и хлорид ионов равных 1г-ион/л.

$$E = E_{\text{ClO}_3^- / \text{Cl}^-}^0 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{ClO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]^6}{[\text{Cl}^-]}$$

Величину $E_{\text{ClO}_3^- / \text{Cl}^-}^0 = 1,45$ В находим из приложения 1, расчеты показывают, что $E = 1,391$ В.

Полученное значение E говорит о весьма высокой окислительной способности хлората натрия в кислых растворах. Применение этого окислителя обеспечивает также и высокую скорость процесса. В США этот окислитель используют весьма широко, в частности, при сернокислотном выщелачивании урана из карнотитовых руд [4, с. 111].

На заводе фирмы «Керр-Мак-Ги» (США) мощностью 7000 т/сут, сернокислотному выщелачиванию подвергают низкокарбонатную руду, представленную песчаником и содержащую до 0,2% урана, 0,01-0,03% молибдена и 0,05-0,2% ванадия. В качестве окислителя используют хлорат натрия, продолжительность выщелачивания 4ч, температура 60°C, $\text{pH} = 0,8-1$, ОВП=430-510мВ [60].

Американский завод фирмы «Эксон» также использует хлорат натрия в качестве окислителя при сернокислотном выщелачивании руды (3200 т/сут.) Продолжительность выщелачивания составляет 8ч, расход

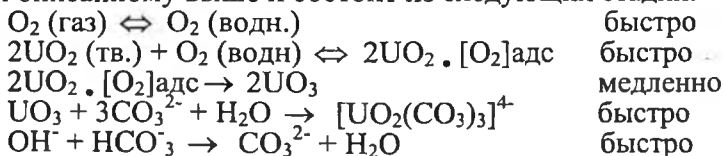
серной кислоты 27 кг/т руды, расход хлората натрия 0,45 кг/т руды [60, с. 49]. На заводе «Петротомикс» (США) расход реагентов при выщелачивании составляет: серной кислоты – 43-48 кг/т, хлората натрия – 0,7-0,9 кг/т руды [60, с. 58].

Стоимость хлората натрия выше, чем кислорода, однако затраты могут быть уменьшены из-за возможности рецикуляции неизрасходованного хлората, тогда как, например, непрореагировавший кислород из раствора теряется безвозвратно. К недостаткам хлората относится то, что он не окисляет уран (+4) достаточно эффективно в карбонат-бикарбонатных растворах. Другие недостатки хлоратов обусловлены образованием хлоридов и их накоплением по мере рециркуляции растворов. Присутствие хлоридов связано с применением коррозионностойкой аппаратуры; кроме этого они отрицательно влияют на емкость сорбентов.

Окислительно-восстановительные процессы при выщелачивании UO_2 в карбонатной среде

На практике в качестве окислителя четырехвалентного урана в карбонатной среде применяют кислород воздуха, как наиболее дешевый и доступный окислитель.

Механизм выщелачивания двуокиси урана аналогичен описанному выше и состоит из следующих стадий:



Суммарное уравнение окислительно-восстановительной реакции растворения двуокиси урана содой в присутствии окислителя кислорода выглядит как:



Энергия активации реакции составляет 56,28 кДж/моль (13,4 ккал/моль) [9].

Карбонатное выщелачивание урана с использованием в качестве окислителя кислорода (в начале использовали воздух) применяется на канадском заводе «Биверлодж». Из измельченной руды, содержащей 0,2% урана,

предварительно флотацией выделяют пиритный концентрат (50% пирита и 0,4% урана), который подвергают сернокислотному выщелачиванию. Хвосты флотации выщелачивают содой в пачуках при Т:Ж= 1:1,5 и температуре 82°С. Замена окислителя с воздуха на кислород и совершенствование системы перемешивания пульпы (см. главу X) позволило окупить затраты в течение года и повысить извлечение урана с 87 до 92% [60, с. 116].

Как и при сернокислотном, при карбонатном выщелачивании скорость растворения UO_2 зависит от давления O_2 . Зависимость скорости растворения UO_2 от концентрации смеси $Na_2CO_3 + NaHCO_3$ при различных давлениях кислорода представлена на рис. 2.6.

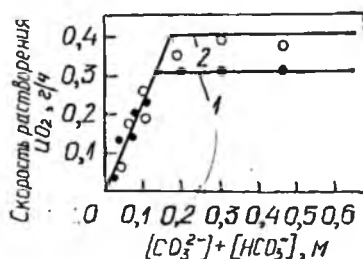


Рис.2.6 Зависимость скорости растворения двуокси урана от концентрации карбоната-бикарбоната натрия в растворе при температуре 100° С и давлении кислорода, МПа: 1-0,17(1,7атм), 2-0,34 (3,4атм).

Как видно из приведенных зависимостей, выше некоторой концентрации реагентов, скорость реакции определяется подводом кислорода к реакционной поверхности, и пропорциональна его давлению (концентрации).

Исследованиями Толстова Е.А., Латышева В.Е., Лильбок Л.А. с сотрудниками [69,с.48] показано, что содовое автоклавное выщелачивание урана с использованием в качестве окислителя кислорода воздуха (давление 1МПа) в среднем эффективнее, чем фильтрационное выщелачивание с использованием такого сильного окислителя как перекись водорода (концентрация H_2O_2 1,2 г/л). Исследования проводились на высококарбонатных рудах, в которых урановая минерализация в песках и песчаниках представлена в основном настураном и очень редко коффинитом.

Результаты исследований приведены в табл.2.10

Как видно из результатов таблицы, автоклавное содовое выщелачивание урана из карбонатных руд обеспечивает высокое извлечение урана в раствор, в среднем 90,2%. Перколяционное содовое выщелачивание урана с применением в качестве окислителя перекиси водорода менее эффективно: среднее извлечение урана из проб составило 80,0%.

Таблица 2.10

Сравнительные результаты по содовому выщелачиванию урана Концентрация NaHCO_3 –1 г/л, Ж:Т=10:1.

№	Содержание в пробе, %			Извлечение урана, %	
	U	CO_2	$\text{MgO}+\text{CaO}$	в автоклаве	в колонке
1	0,342	0,2	0,95	87,3	65,0
2	0,261	1,7	2,29	90,3	72,0
3	0,060	9,9	14,34	90,2	99,0
4	0,155	6,4	9,90	87,9	95,0
Среднее	0,174	6,3	9,33	90,2	80,0

И, хотя уран при карбонатном выщелачивании извлекается хуже, чем при кислотном, на практике карбонатное выщелачивание под давлением применяется шире, чем кислотное. Одним из важных достоинств карбонатного выщелачивания под давлением является простота решения аппаратурного оформления процесса, т.к. в этом случае отсутствуют коррозионные среды, а в качестве материала для аппаратов используют обычную сталь.

В табл. 2.11 приведены основные технологические показатели содового автоклавного выщелачивания урана из руд на действующих заводах [60,с.122-126].

Таблица 2.11

**Технологические показатели содового автоклавного
выщелачивания.**

Технологические показатели	Завод "Юнайтед н.х.п." (США)	Завод "РиоАлгом- майнз" (Канада)
Содовый выщелачи- вающий раствор	40-45 г/л Na_2CO_3 +7г/л NaHCO_3	42-44 г/л Na_2CO_3 +8,5-17 г/л NaHCO_3
Производительность по руде, т/сут.	3500	750
Среднее содержание урана в руде, %	0,17	0,15-0,22
Содержание твёрдого в пульпе, %	52-54	50
Давление в автокла-вах, МПа	0,45	0,35-0,42
Температура, °С	93	120
Время выщелачивания, ч	4,5	14

Типичный состав [5, с. 98] растворов, полученных при карбонатном автоклавном выщелачивании урановых руд, г/л: U_3O_8 – $0,3 \div 5$; V_2O_5 – $0,02 \div 5$; P_2O_5 – $0,15 \div 34$; Fe_2O_3 – $0,07 \div 1$; Al_2O_3 – $0,09 \div 0,6$; SiO_2 – $0,07 \div 0,4$; $\text{CaO} + \text{MgO}$ – $0,05 \div 0,06$.

Очень интересным с научной точки зрения и перспективным для практического осуществления является использование при карбонатном выщелачивании окислителей-катализаторов [9].

При карбонатном выщелачивании двуокиси урана с добавлением различных окислителей-катализаторов (рис. 2.7.) наилучший эффект обеспечивает использование феррицианидов, ионов серебра и двухвалентной ртути. Стоимость этих реагентов, а также солей меди такова, что их самостоятельное применение в сколько-нибудь значительных количествах не может быть экономичным.

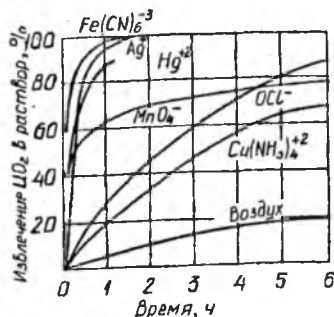


Рис. 2.7 Скорость растворения двуокиси урана в присутствии различных окислителей.

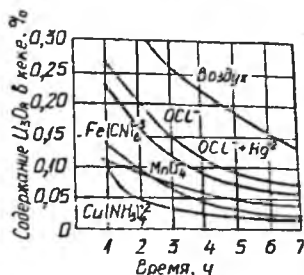
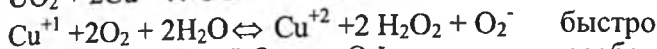
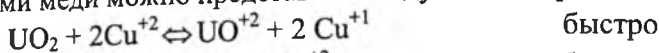


Рис. 2.8 Кинетика выщелачивания урана из руды с использованием в качестве окислителя воздуха в комбинации с различными катализаторами окисления.

Поэтому эти реагенты могут применяться при карбонатном выщелачивании только в качестве катализаторов при использовании в качестве окислителя воздуха. На рис. 2.8 приведены данные по выщелачиванию урана из реальной пробы урановой руды карбонатным раствором с использованием в качестве окислителя кислорода воздуха в комбинации с различными катализаторами окисления.

Из этого рисунка видно, что наибольшая скорость выщелачивания двуокиси урана получается при использовании в качестве катализатора окисления ионов медноаммиачного комплекса. В качестве исходных реагентов для получения аммиаката меди используют сульфат меди и аммиак, взятых в стехиометрических количествах, или только аммиак, если достаточное количество меди имеется в руде. При этом рекомендовано остаточную концентрацию меди в растворе поддерживать на уровне 0,15 – 0,20 г/л, а температуру – 80-90°С. При выщелачивании в автоклаве при температуре 120°С и давлении 0,354 МПа (3,5 атм) остаточную концентрацию меди рекомендуют поддерживать около 0,08 г/л.

Механизм реакции окисления двуокисью урана ионами меди можно представить следующим образом:



Образующиеся H_2O_2 и O_2^- также способствуют окислению UO_2 .

Общая скорость окислительно-восстановительного процесса может быть выражена уравнением:

$$V = K \cdot S [\text{Cu}^{+2}]^{0,5} + V_n, \quad \text{где} \quad (2.6)$$

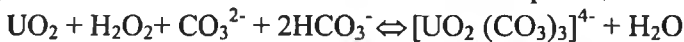
K – константа скорости;

S – поверхность зерен двуокиси урана;

V_n – скорость некатализируемого процесса.

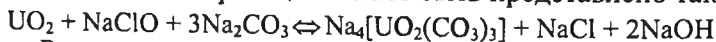
С учетом этих представлений можно провести известную аналогию данного процесса с процессом окисления двуокиси урана ионами трехвалентного железа в присутствии двуокиси марганца.

Весьма эффективным окислителем четырехвалентного урана в карбонатной среде является **перекись водорода**. Процесс выщелачивания описывается следующей окислительно-восстановительной реакцией:



Показано [40], что при концентрации карбоната аммония 0,5 моль, $\text{pH}=9,8$, температуре 25°C и времени взаимодействия 1 ч, скорость растворения двуокиси урана при давлении кислорода 0,744 МПа составила $6,8 \cdot 10^{-10}$ моль $\cdot$ см $^{-2}$ $\cdot$ мин $^{-1}$. При эквивалентной концентрации перекиси водорода, равной 0,009 моль, скорость возросла в 300 раз и составила $2,3 \cdot 10^{-8}$ моль $\cdot$ см $^{-2}$ $\cdot$ мин $^{-1}$.

Гипохлорит натрия (NaClO) – является наиболее сильным окислителем четырехвалентного урана при выщелачивании его карбонатами. Уравнение окислительно-восстановительной реакции может быть представлено так:



Расчет окислительно-восстановительного потенциала реакции при $\text{pH}=10$ и концентрациях гипохлорит- и хлорид-ионов равных 1 г-ион/л показывает, что $E=1,60\text{В}$. Экспериментальные данные [43] подтверждают высокую

эффективность этого окислителя. Исследования по карбонатному выщелачиванию урана с использованием в качестве окислителей перекиси водорода и гипохлорита натрия проводились на пробе руды, где уран представлен в форме коффинита. Матрица помимо карбонатного материала содержала пирит, апатит, анатаз и хлорит. Среднее содержание урана в пробе составляло 0,074%. Результаты опытов представлены в табл.2.12

Таблица 2.12

Результаты по выщелачиванию урана

№ № п.п	Выщелачивающий раствор				Конс- танта скорости реакции, К • 10 ⁻³
	Окислители, %		Комплексообразователи, %		
	NaOCl	H ₂ O ₂	NaHCO ₃	Na ₂ SO ₄	
1	1,0	-	0,4	0,3	24,3
2	1,0	-	0,4	-	24,3
3	0,5	-	0,4	0,3	18,5
4	0,2	-	0,4	-	8,0
5	0,2	-	0,4	0,3	11,6
6	-	0,2	0,4	-	1,8
7	-	0,2	0,4	0,3	1,9

Как видно из результатов табл.2.12, при одном и том же составе выщелачивающего раствора и концентрации окислителей использование гипохлорита натрия в сравнении с перекисью водорода заметно эффективнее.

ГЛАВА III

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ МЕДИ

В табл. 3.1. приведены основные медьсодержащие минералы и полупродукты, используемые для выщелачивания меди.

Таблица 3.1.
Медьсодержащие минералы и полупродукты

Минералы и полупродукты	Химическая формула
1. Самородная медь, медный лом	Cu
2. Куприт	Cu ₂ O
3. Тенорит	CuO
4. Малахит	CuCO ₃ · Cu(OH) ₂
6. Азурит	2CuCO ₃ · Cu(OH) ₂
6. Халькозин	Cu ₂ S
7. Халькопирит	CuFeS ₂
8. Борнит	Cu ₅ FeS ₄

Выщелачивание меди из минералов, где она находится в высшей степени окисления (+2), т.е. из тенорита, малахита и азурита не представляет особой сложности. Подробнее остановимся на выщелачивании меди из других типов сырья, где ее эффективный перевод в раствор невозможен без окислительно-восстановительных процессов.

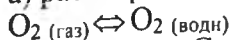
Серниокислотное выщелачивание самородной меди из металлического лома [10] без окислителей возможно только горячей концентрированной H₂SO₄. При этом половина затрачиваемой кислоты восстанавливается до SO₂, окисляя медь в CuO, которая и растворяется в H₂SO₄. Процесс идет по схеме:





На практике, с целью сокращения расхода H_2SO_4 , процесс выщелачивания ведут разбавленной серной кислотой (100-120 г/л) в присутствии окислителей. При использовании в качестве окислителя O_2 воздуха процесс протекает по схеме:

а) растворение O_2 в растворе



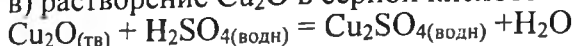
быстро

б) окисление Cu до закиси меди



медленно

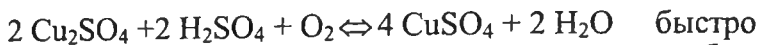
в) растворение Cu_2O в серной кислоте



быстро

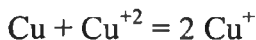
г) окисление сульфата закиси меди в сульфат окиси

меди



Общая скорость процесса лимитируется наиболее медленной его стадией – окислением меди до закиси меди (Cu_2O).

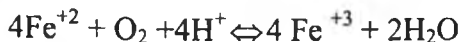
Процесс значительно ускоряется, когда в растворе уже присутствует CuSO_4 . Это объясняется тем, что в результате деполяризации



CuSO_4 восстанавливается медленно до Cu_2SO_4 , а затем Cu_2SO_4 вновь окисляется растворенным кислородом до CuSO_4 . Таким образом, CuSO_4 играет роль переносчика кислорода. Максимум скорости растворения наблюдается при концентрации CuSO_4 120 г/л и температуре 80-85 $^{\circ}\text{C}$.

На окисление меди используется около 25% кислорода, поступающего на окисление.

Скорость выщелачивания меди значительно ускоряется в присутствии в качестве окислителя ионов Fe^{+3} . Процесс идет по схеме:



Ионы Fe^{+3} служат катализатором процесса, как и в случае окисления UO_2 .

Для раствора с концентрацией H_2SO_4 110 г/л, CuSO_4 60 г/л рекомендуется концентрацию $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ поддерживать в пределах 20-25 г/л.

В качестве окислителя железо (+3) широко используется при кучном выщелачивании (КВ) меди из рудных отвалов [52, с. 93-95]. В табл.3.2 приведены составы растворов образующихся при КВ меди из рудных отвалов на некоторых рудниках США.

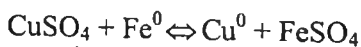
Таблица 3.2

Характеристика растворов при КВ меди из отвалов

Рудники	Растворы									
	Рабочие					Продуктивные				
	pH	Fe^{+3} , г/л	Fe^{+2} , г/л	Cu , г/л	Расход, м/мин	pH	Fe^{+3} , г/л	Fe^{+2} , г/л	Cu , г/л	Расход, м/мин
Рей	3,4	3,5-3,8	0,1	0,1	17,0	2,3	1,0	1,3	1,5	15,1
Багдад	2,0	4,5	0,2	0,2	12,5	2,5	0	2,8	1,0	12,0
Чино	3,5	3,5	0,2	0,3	37,8	2,5	0,9	0,6	2,3	34,0
Сильвер-Белл	3,35	1,6	0,004	0,07	3,4	2,5	0,01	0,57	1,1	3,3
Эсперанца	3,25	1,1	0,1	0,0	3,8	2,4	0,01	0,01	1,0	3,6
Юта	2,40	2,5	0,2	0,1	7,6	2,8	1,0	1,0	1,2	6,8

В процессе КВ особое внимание уделяется контролю pH и Eh (ОВП) растворов. При повышении pH происходит гидролиз железа и выпадение в осадок гидроокиси. Для предотвращения этого в раствор периодически добавляют серную кислоту. Контроль за ОВП процесса осуществляют по соотношению концентрации $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$, которое должно быть более или равно 1.

При сернокислотном КВ меди из отвальных смешанных руд ПО «Балхашмедь» в качестве окислителя также используют ионы железа (+3) [56]. Железо поступает в раствор в результате обменной реакции цементации меди на железном скрапе:



Окисление железа (+2) происходит в накопительных прудках и на поверхности кусков руды по реакции:



Аммиачное выщелачивание самородной меди и металлического лома возможно только в присутствии окислителя, в качестве которого используют кислород воздуха [11]. При этом в раствор аммиака добавляют соли аммония, как правило $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, что объясняется их буферным действием, предотвращающим увеличение концентрации OH^- , образующихся при выщелачивании.

Суммарная реакция выщелачивания аммиачно-карбонатными растворами:



Реакция протекает достаточно полно, что объясняется высокой устойчивостью образующегося аммиачного комплекса меди ($K_{\text{уст}} = 10^{12,59}$).

Известно несколько аналогичных комплексов меди-аммиакатов [1, с.189] с различной $K_{\text{уст}}$. Относительная концентрация того или иного комплекса в растворе зависит от концентрации аммиака (рис. 3.1.)

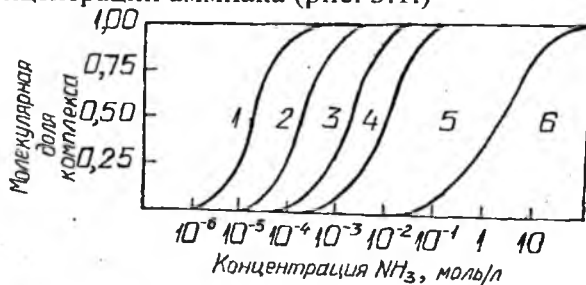
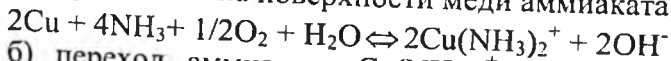


Рис.3.1. Образование аммиачных комплексов меди в зависимости от концентрации аммиака. 1- Cu^{2+} ; 2- $\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}$; 3- $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$; 4- $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$; 5- $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$; 6- $\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}$

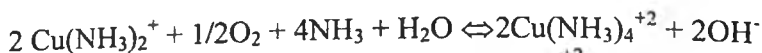
Механизм протекающих процессов можно представить следующим образом:

а) образование на поверхности меди аммиаката:

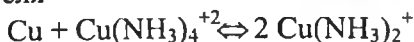


б) переход аммиаката $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ с поверхности в раствор;

в) окисление ионов $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ растворенным кислородом



г) взаимодействие Cu и $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}$, выполняющим уже роль окислителя



Скорость реакции в этих условиях пропорциональна концентрации $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}$, в степени 0,5; энергия активации $E = 12,2$ кДж/моль. Экспериментальные данные, описывающие влияние концентрации аммиака и парциального давления кислорода на скорость растворения меди представлены на рис. 3.2.

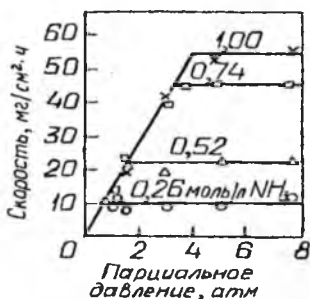


Рис. 3.2. Влияние концентрации аммиака и парциального давления кислорода на скорость растворения меди.

Скорость выщелачивания может быть описана уравнением:

$$V = K \cdot C^{0,5} + \exp(-12200/RT) \cdot S, \quad \text{где} \quad (3.1)$$

K — константа скорости;

C — концентрация аммиака меди;

S — поверхность зерен меди.

Большие запасы самородной меди сосредоточены в районе Великих озер (США). Эти руды подвергают плавке, а хвосты процесса, содержащие около 0,4% меди, — аммиачному выщелачиванию. На рис. 3.3. представлена принципиальная схема аммиачного выщелачивания самородной меди [22].

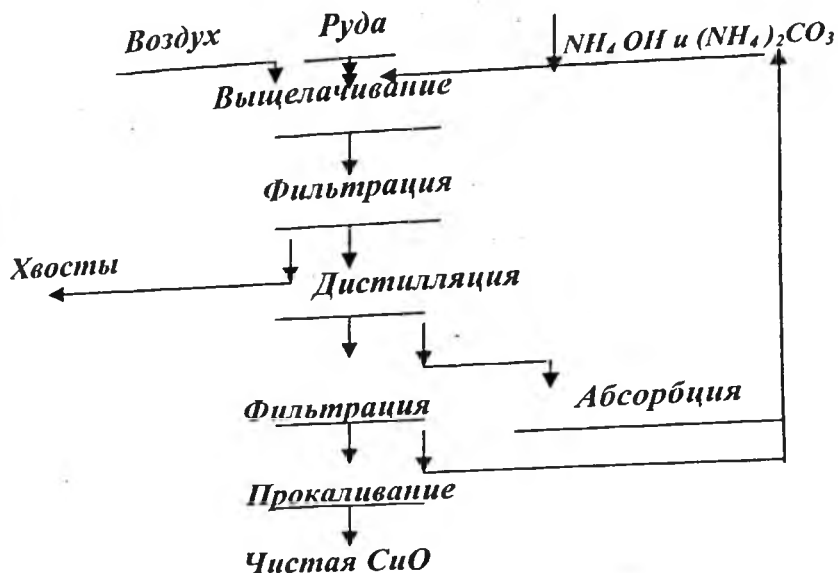
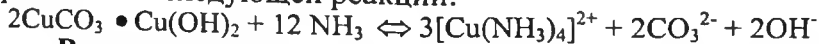


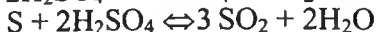
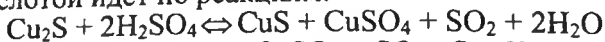
Рис.3.3 Схема аммиачного выщелачивания самородной меди

По этой схеме раствор после выщелачивания нагревают для удаления избытка аммиака и углекислого газа. Медь при этом осаждается в виде основного карбоната. Выделяющиеся газы абсорбируют водой, и полученный аммиачный раствор направляют на стадию выщелачивания. Основной карбонат меди прокаливают, получая чистую двуокись меди. Выщелачивание меди аммиаком возможно также из малахита. Растворение протекает по следующей реакции:



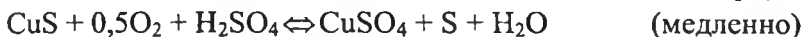
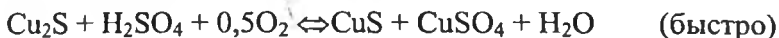
Выщелачивание меди из сульфидных минералов — наиболее сложная задача, которая решается также с использованием окислительно-восстановительных процессов. В рудах медь большей частью содержится в виде халькопирита (CuFeS_2). Однако в некоторых полупродуктах пирометаллургии присутствует и полусернистая медь — Cu_2S (халькозин или матит), в подчиненных количествах халькозин встречается и в концентратах.

Выщелачивание меди [10] из халькозина крепкой серной кислотой идет по реакциям:



Наибольшее извлечение меди достигается при температуре 200°C [12].

Выщелачивание меди из халькозина разбавленной серной кислотой возможно только путем автоклавного выщелачивания в присутствии окислителя – кислорода. Установлено [13], что халькозин при автоклавном выщелачивании разбавленной серной кислотой окисляется в две стадии:



Данные, приведенные на рис. 3.4, иллюстрируют протекание процесса по этому механизму. Начальные ветви кривых соответствуют быстрому протеканию первой стадии (10-15 мин.); пологие, близкие к линейным участкам, относятся ко второй медленной стадии (8 час).

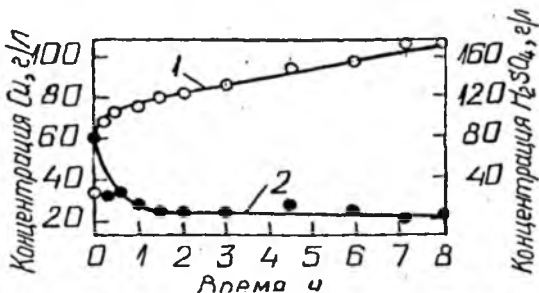


Рис. 3.4. Скорость извлечения меди из мелкозернистого (0,044мм) белого штейна (Cu_2S) при окислительном выщелачивании серной кислотой при температуре 110°C .

1-концентрация меди в растворе (г/л);

2-концентрация серной кислоты в растворе (г/л).

Скорость выщелачивания прямо пропорциональна концентрации серной кислоты, давлению кислорода в

степени 0,5. Энергия активации процесса $E = 42-50$ кДж/моль, что говорит о протекании процесса в кинетической области. Суммарная скорость процесса может быть описана уравнением [14]:

$$V = K(1,25+6,22C) \cdot P^{0,5} \cdot \exp(-5745T) \quad (3.2.)$$

При оптимальных условиях проведения выщелачивания: давлении кислорода 0,4 МПа (4атм), концентрации серной кислоты 0,01 моль, температуре 140°C, извлечение меди достигает 98%.

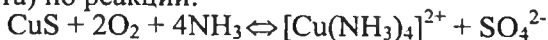
Ниже приведены экспериментальные данные [55] по сернокислотному автоклавному выщелачиванию меди в зависимости от температуры. Выщелачивание проводили из медного штейна состава, %: 35,24 меди, 33,10 железа, 24,86 серы, крупностью 80% класса – 74мкм.

Давление кислорода, МПа	0,6	0,6
Температура, С	110	140
Удельный расход кислоты, кг/кг	1,2-1,3	0,9-1,0
Время выщелачивания, ч	4	2
Извлечение меди, %	97-98	97-98
Извлечение железа, %	10-15	8-10
Выход кека, %	90-92	60-65
Окисление серы, %	85-90	60-65

Таким образом, повышение температуры процесса со 110 до 140° С обеспечивает сокращение продолжительности процесса в два раза и уменьшение удельного расхода серной кислоты на 25-35%.

Автоклавное выщелачивание меди из CuS в нейтральной среде идет с переходом в раствор не только меди, но и серы в виде сульфат-иона.

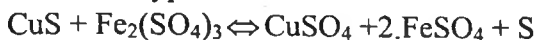
В аммиачной среде при автоклавном выщелачивании в раствор также переходят медь (в виде аммиаката) и сера (в виде сульфата) по реакции:



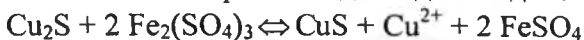
Эти результаты показывают, что в зависимости от среды раствора процесс может идти либо с образованием элементарной серы (кислая среда), либо – сульфатов, что характерно для нейтральной и аммиачной сред. Помимо сульфатов в ходе процесса выщелачивания образуются

промежуточные продукты: $S_2O_3^{2-}$, $S_2O_6^{2-}$ и др. Отметим, что скорость окислительного выщелачивания меди в аммиачной среде значительно выше, чем в кислой или нейтральной [33, с. 111].

Выщелачивание меди из халькозина и ковеллина (CuS) можно также проводить с использованием ионов трехвалентного железа. Процесс выщелачивания меди из ковеллина протекает по уравнению:



В случае халькозина процесс идет в две стадии:

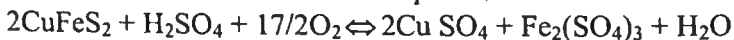


Этот метод используется на заводе «Испирейшен» (США), где сульфидные медные руды выщелачивают растворами сульфата окиси железа. Концентрацию ионов двухвалентного и трехвалентного железа в растворе поддерживают в пределах 8-12 г/л и 4,5-9,5 г/л соответственно. Очень важно поддерживать pH системы, поскольку при pH 3,5 начинается гидролиз и выпадает осадок основного сульфата окиси железа [22, с. 101].

Используя высокую окислительную способность азотной кислоты и нитратов, можно выщелачивать медь из халькозина по реакции:



Выщелачивание меди из халькопирита серной кислотой в автоклаве описывается следующей суммарной окислительно-восстановительной реакцией:



Результаты исследований по кинетике извлечения меди и железа в зависимости от концентрации серной кислоты приведены на рис. 3.5 [33, с. 112].

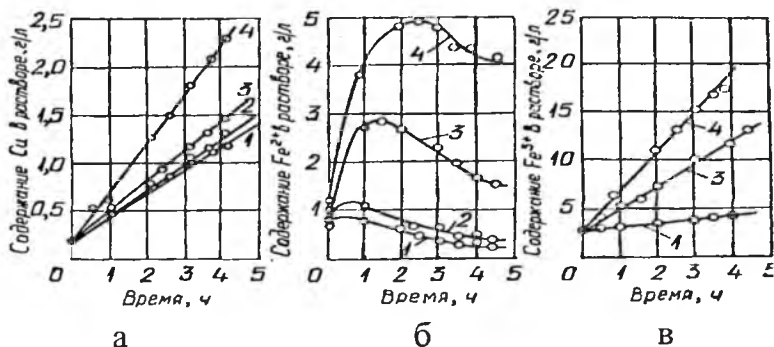


Рис. 3.5. Кинетика перехода меди и железа в раствор при выщелачивании халькопирита серной кислотой в автоклаве при температуре 125°C и давлении кислорода 1,0 МПа (10-атм).
а - медь; б - железо(+2); в - железо(+3); 1-0,0433 моль H_2SO_4 ; 2-0,0427 моль H_2SO_4 ; 3-0,075 моль H_2SO_4 ; 4-0,271 моль H_2SO_4 .

При окислительном выщелачивании халькопирита в нейтральных и аммиачных средах железо остается в осадке. Медь переходит в раствор в виде сульфата меди и тетрааминосульфата — $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4 \text{SO}_4$. Скорость выщелачивания в аммиачных средах значительно выше, чем в других средах, что объясняется каталитическим действием аммиаката меди (см. главу 2).

Определенный практический интерес представляют исследования по выщелачиванию сульфидов меди едкими щелочами. Выщелачивание халькопирита 2,5 М-ным раствором гидроокиси натрия при 400°C в течение 3 ч. показало, что в раствор извлекается лишь сера, стехиометрически связанная с железом, а медь остается в осадке в форме CuS , что было подтверждено рентгеноструктурными исследованиями [33, с. 137.].

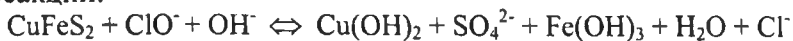
Выщелачивание меди из халькопирита возможно также с помощью хлорида железа (+3) [15]. Медь выщелачивается в результате следующей окислительно-восстановительной реакции:



Этот процесс внедрен на фабрике фирмы «Дюваль» (США). Выщелачивание производится раствором, содержащим 10% хлорида железа (+3) и 30% хлорида кальция в течение 2 ч. при Т:Ж=1:3 при температуре 110°C. Извлечение меди достигает 98%. Хлорид железа

регенерируют обработкой маточного раствора газообразным хлором до заданной величины ОВП.

Выщелачивание меди из халькопирита возможно также щелочным раствором гипохлорита натрия [11, с. 176]. Окислительно-восстановительный процесс протекает по реакции:



с образованием осадков гидроокисей меди и железа, вследствие этого скорость реакции уменьшается во времени (рис. 3.6)

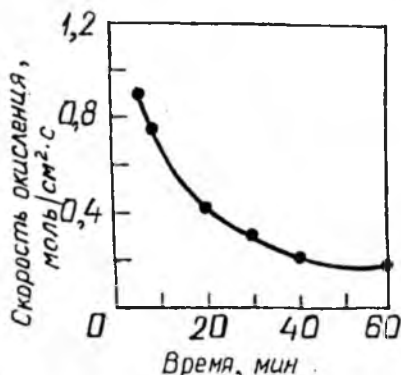
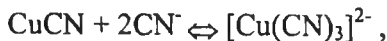


Рис.3.6. Кинетика скорости окисления халькопирита гипохлоритом натрия. Концентрация $\text{NaClO}=20\text{ г/л}$; температура 20°C ; скорость перемешивания 300 об/мин.

Цианидное выщелачивание меди протекает весьма активно с образованием очень устойчивого комплекса — цианида меди $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ с $\lg K_{\text{уст}}=28,6$. Особенностью взаимодействия окисленных соединений меди (+2) с цианистым раствором является восстановление меди до одновалентной за счет цианид-ионов, которые окисляются при этом с образованием дициана $(\text{CN})_2$:



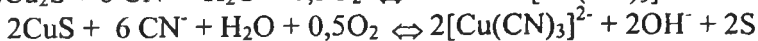
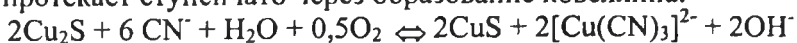
Простой цианид меди легко растворяется в избытке цианидов:



а дициан взаимодействует с ионами гидроксила, образуя ионы цианида и цианата (CNO^-) :



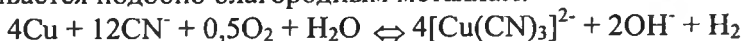
Цианидное выщелачивание меди из халькозина протекает ступенчато через образование ковеллина:



Образующаяся сера, вступая во взаимодействие с цианидами, образует роданид-ион:



Металлическая медь растворами цианидов выщелачивается подобно благородным металлам:



Из хризоколла (CuSiO_3) и халькопирита медь цианидными растворами выщелачивается незначительно (табл. 3.3.) [35, с.115].

Таблица 3.3

Извлечение меди в раствор при выщелачивании медных минералов 0,1%-ным раствором цианида натрия в течение 24 ч, Т:Ж=1:10, крупность – 0,15 мм

Минерал	Извлечение, %		Минерал	Извлечение, %	
	t=23°C	t=45°C		t=23°C	t=45°C
Азурит	94,5	100,0	Халькопирит	5,6	8,2
Малахит	90,2	100,0	Борнит	70,0	100,0
Куприт	85,5	100,0	Энаргит	65,8	75,1
Хризоколла	11,8	15,7	Тетраэдрит	21,9	43,7
Халькозин	90,2	100,0	Самородная медь	90,0	100,0

Цианидное выщелачивание меди используют для очистки сульфидного молибденового концентрата от примесей меди на фабрике «Коппертон» (США) [58]. Готовый концентрат выщелачивают в чанах цианидом натрия, при этом содержание меди снижается до требуемой кондиции.

ГЛАВА IV **ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ** **ПРОЦЕССЫ ПРИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ** **МОЛИБДЕНА**

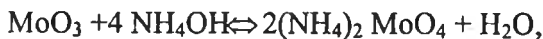
В табл. 4.1 приведены основные молибденсодержащие минералы и полупродукты.

Таблица 4.1

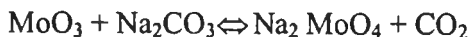
Основные молибденсодержащие минералы и полупродукты

№ № п/п	Наименование минерала и полупродукта	Химическая формула
1	Молибденит	MoS_2
2	Молибдит	$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
3	Повеллит	CaMoO_4
4	Молибденовый «огарок»	MoO_3
5	Молибденовые отвалы после выщелачивания огарка	Смесь Ca MoO_4 ; MoO_2 ; MoS_2

Выщелачивание молибдена [16, 17, 18] из «огарка» не представляет сложности и может осуществляться либо раствором аммиака:



либо раствором соды:



Выбор реагента зависит от содержания примесей в огарке. При большом содержании меди и повеллита используют соду, т.к. аммиак непроизводительно расходуется на выщелачивание меди и не растворяет Ca MoO_4 .

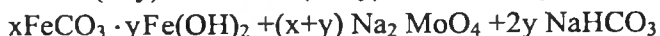
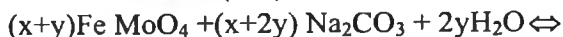
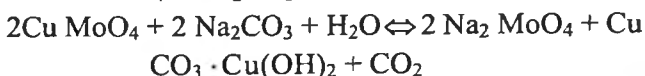
Константа скорости выщелачивания молибдена из MoO_3 содой может быть выражена через равновесные

молярные концентрации Na_2CO_3 и Na_2MoO_4 в растворе [18, с.208].

$$\frac{1}{K} = \frac{[\text{Na}_2\text{CO}_3]}{[\text{Na}_2\text{MoO}_4]}; \lg K = -\frac{835,5}{T} + 2,877 \quad (4.1)$$

Выщелачивание ведут в режиме: концентрация соды 8-10%, pH = 7 – 8,7; T:Ж=1:5; t=90-100°C.

Выщелачивание молибдена содой из повеллита, а также из молибдитов меди и железа протекает достаточно полно и с хорошей скоростью.



Извлечение молибдена из молибденита – основного рудного минерала молибдена возможно только с участием окислительно-восстановительных процессов.

Азотнокислое выщелачивание Мо протекает по следующей окислительно-восстановительной реакции:



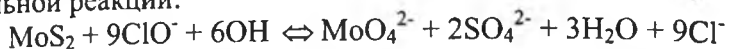
Для рентабельности азотнокислого выщелачивания надо иметь в виду, что избыток HNO_3 и продуктов ее разложения (NO , NO_2) должны быть регенерированы и эффективно использованы. (рис.4.1) При разложении молибденита кислота расходуется еще и на разложение примесных минералов, таких как сульфид мышьяка:



Выщелачивание ведут 27%-ной HNO_3 , взятой в количестве 80% от стехиометрии, при циркуляции газов и с добавкой кислорода. Циркуляция газообразных продуктов разложения с дополнительным введением кислорода в смесь газов позволяет значительно снизить расход HNO_3 . Преимущество азотнокислого выщелачивания состоит в том, что в раствор извлекается и сопутствующий рений, а из маточных растворов сорбции получают комплексное азотное удобрение, содержащее микроэлементы (Cu, Mo и

др.). Схема успешно эксплуатировалась в течение многих лет на УЗКТЖМ (Узбекистан)

Выщелачивание Мо гипохлоритом натрия [11, с. 175-177] протекает по следующей окислительно-восстановительной реакции:



Гипохлорит натрия NaClO является очень сильным окислителем. В кислых средах его $E^0 = 1,72$ В превышает нормальный окислительно-восстановительный потенциал хлората натрия $E_{\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-} = 1,45$ В. В щелочных средах E^0 гипохлорита также очень высок, в то время как у NaClO_3 он составляет 0,62В (табл. 1.1).

Молибденовый концентрат

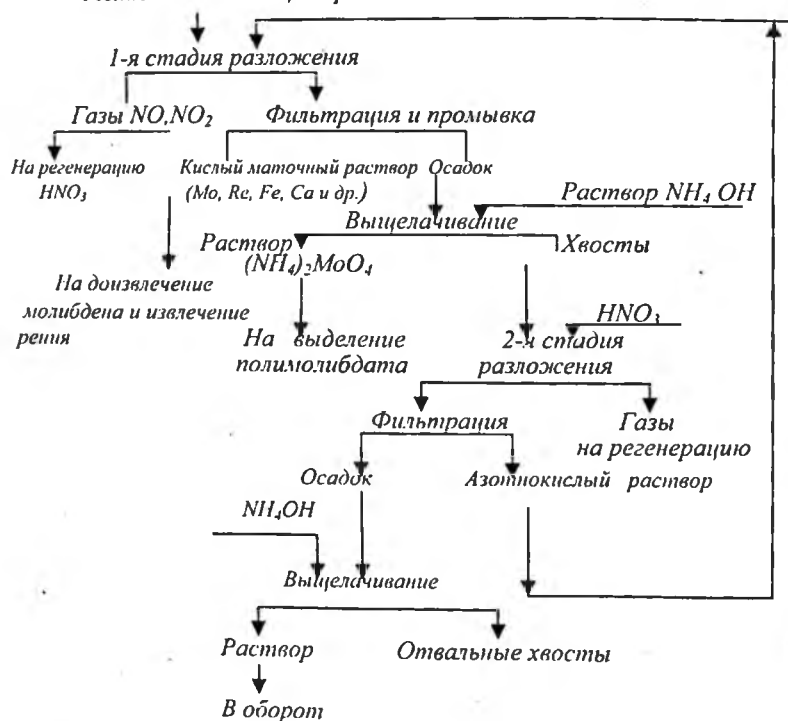


Рис.4.1 Принципиальная схема разложения молибденитового концентрата азотной кислотой.

Реакция выщелачивания протекает со значительным выделением свободной энергии [7] ($\Delta G_{298}^0 = -140$ кДж/моль).

Молибденит окисляется с постоянной скоростью, возрастающей с повышением температуры. Однако, повышение температуры выше 40°C нецелесообразно, т.к. резко возрастает каталитическое разложение NaClO и его расход резко увеличивается. Процесс протекает в промежуточной области, т.к. энергия активации процесса $E=22$ кДж/моль.

Скорость реакции линейно возрастает с увеличением концентрации NaClO и мало зависит от концентрации свободной щелочи.

Расход гипохлорита при окислении молибдена приблизительно соответствует теоретически необходимому.

Изменение скорости окисления MoS_2 гипохлоритом натрия во времени представлено на рис. 4.2.

Сульфидная сера окисляется через промежуточные стадии: $\text{S} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_2^{2-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_4^{2-}$. Концентрация тиосульфата $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ во времени проходит через максимум и к концу реакции снижается до нуля. Средняя скорость окисления MoS_2 при 20°C составляет 0,00045 мм/мин. [19].

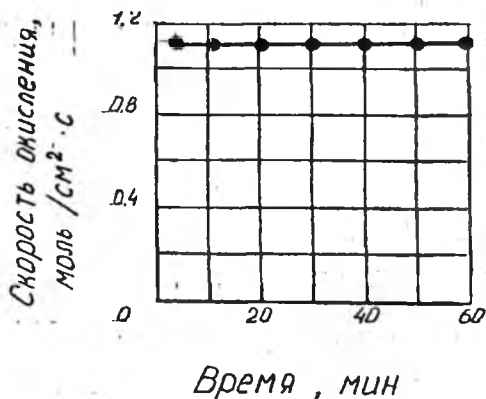


Рис.4.2. Изменение скорости окисления сульфида молибдена гипохлоритом натрия во времени.

Концентрация гипохлорита натрия 20г/л, температура 20⁰С, скорость перемешивания 300об/мин.

Щелочные растворы NaClO для практических целей готовят пропуская Cl₂ через раствор NaOH с получением раствора нужной концентрации.

Преимущество применения NaClO – высокая избирательность реагента, высокое извлечение Мо в раствор, возможность проведения процесса при низких температурах (20-40⁰С).

Ниже приведены сравнительные экспериментальные данные по кучному выщелачиванию молибдена растворами гипохлорита натрия и серной кислоты [57]. Выщелачивание проводили из смешанной руды состава, %: 0,039 – 0,049 Мо (общего), 0,005-0,015 Мо (окисленного), 0,022-0,035 Мо (сульфидного). Плотность орошения составляла 50л/т мин, концентрацию реагентов последовательно снижали с 50 до 10 г/л.

Таблица 4.2

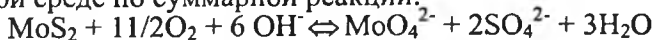
Результаты по кучному выщелачиванию молибдена

Крупность руды, мм	Извлечение молибдена, %	
	Гипохлорит натрия	Серная кислота
-100 +50	32-42	24-26
-50 +20	33-45	22-38
-20 +10	63-66	23-32
-10 +0	66-80	50-56

Как видно из приведенных результатов, использование раствора гипохлорита натрия значительно эффективнее раствора серной кислоты, поскольку в первом случае происходит выщелачивание молибдена не только из окисленных, но и из сульфидных руд.

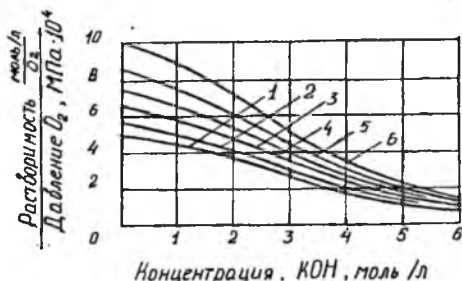
Автоклавное выщелачивание Мо [11, с. 171-175] может проводиться в растворах KOH, NaOH, Na₂CO₃. В растворах NH₄OH вместе с Мо растворяется Cu, что нежелательно, кроме того смесь NH₃-O₂ взрывоопасна.

MoS₂ окисляется кислородом при 120-150°C в щелочной среде по суммарной реакции:



Окислительно-восстановительный механизм процесса может быть представлен следующими стадиями:

Рис.4.3.



Зависимость растворимости кислорода от концентрации KOH при температуре, °C:

1-100;

2-112;

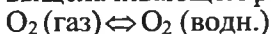
3-125;

4-140;

5-156;

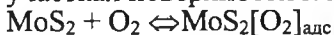
6-175.

а) растворение газообразного O₂ в выщелачивающем растворе (рис.4.3):



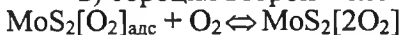
быстро

б) хемсорбция растворенного O₂ на активных участках поверхности молибденита:



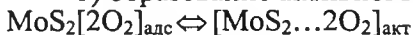
быстро

в) сорбция второй молекулы O₂:



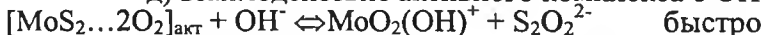
медленно

г) образование активного комплекса:



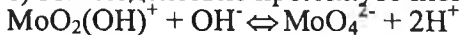
медленно

д) взаимодействие активного комплекса с OH⁻:



быстро

е) взаимодействие промежуточного оксокатниона с OH⁻:



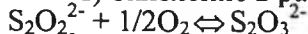
быстро

ж) взаимодействие ионов H⁺ и OH⁻:



быстро

з) окисление в растворе:



быстро



быстро

Общая скорость процесса выщелачивания будет лимитироваться реакциями (в) и (г), энергии активации которых соответственно равны 49,5 и 27,6 кДж/моль.

На рис. 4.4 представлена зависимость скорости окисления MoS_2 от давления O_2 при различных температурах, а на рис. 4.5 скорость окисления от концентрации КОН.

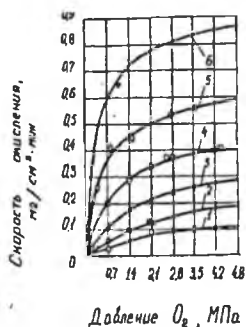


Рис.4.4. Зависимость скорости окисления молибденита от давления кислорода. Концентрация КОН 2,6 моль/л, скорость перемешивания 750об/мин, (кривые 1-6-расчетные; точки – экспериментальные данные).

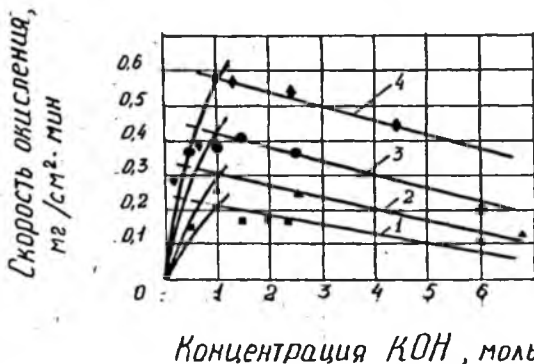
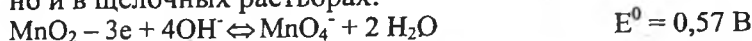


Рис.4.5. Зависимость скорости окисления молибденита кислородом от концентрации КОН. Давление кислорода 2,8МПа, скорость перемешивания 750об/мин. 1-112°C; 2-125°C; 3-140°C; 4-156°C.

Подробнее остановимся на рис. 4.5. При концентрациях КОН в растворе 0-1 моль/литр, когда растворимость O_2 высокая (см. рис. 4.3.), доля активных участков поверхности MoS_2 велика, и поэтому при этих концентрациях щелочи скорость лимитируется не реакцией (в), а реакциями (д) и (е). В этих условиях скорость выщелачивания прямо пропорциональна концентрации OH^- .

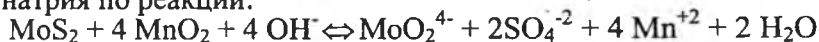
Однако дальнейшее повышение концентрации КОН сопровождается уменьшением растворимости O_2 , и доля участников MoS_2 , покрытых O_2 уменьшается. Линейно уменьшается и скорость процесса, которая лимитируется реакцией (в).

Представляет несомненный практический интерес исследования [15, с. 116-118] по щелочному автоклавному выщелачиванию молибдена из MoS_2 с применением в качестве окислителя пиролюзита (MnO_2). Пиролюзит проявляет свои окислительные свойства не только в кислых, но и в щелочных растворах:



Нормальный окислительно-восстановительный потенциал пиролюзита в щелочных растворах выше, чем у кислорода ($E^0 = 0,4 \text{ В}$).

Окисление молибденита пиролюзитом в щелочной среде протекает с образованием молибдата и сульфата натрия по реакции:



Влияние температуры и концентрации $NaOH$ на скорость окисления молибденита в присутствии пиролюзита представлено в табл. 4.3.

Таблица 4.3.

Влияние температуры и концентрации $NaOH$ на скорость окисления MoS_2 [15, с. 116-117]
(расход MnO_2 – 100% от стехиометрически необходимого)

Температура, °С	Концентрация $NaOH$, г/л	Скорость окисления, г/л · ч
150	40	0,27
	80	0,31
	120	0,38
200	40	0,85
	80	1,15
	120	2,30
250	40	2,7
	80	4,3
	120	6,6

Вычисленная кажущаяся энергия активации составила 60 кДж/моль, что свидетельствует о протекании процесса в кинетической области.

Исследовано также влияние ионов Cu^{+2} в качестве катализатора окисления MoS_2 . Установлено, что при оптимальной концентрации $\text{Cu}^{+2} = 0,4-0,5$ г/л и расходе MnO_2 7,5% скорость окисления молибдена возрастает в 1,45 раза, а извлечение молибдена в раствор достигает 90% (табл. 4.4). Выщелачивание проводили из сырья с исходным содержанием MoS_2 - 0,3%.

. Таблица 4.4.

Технологические показатели по выщелачиванию молибдена при $t=225^\circ\text{C}$, $\tau=3\text{ч}$; расходе Na_2CO_3 25% от стехиометрии

Расход концентрата MnO_2 (70%), % масс	Концентрация в растворе CuSO_4 , г/л	Извлечение Мо в раствор, %
0	-	10
2,5	-	28
5,0	-	56
7,5	-	78
10,0	-	79
7,5	0,05	84
7,5	0,05	85
7,5	0,05	90

ГЛАВА V.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ ЦИНКА

В табл. 5.1. приведены основные цинковые руды и полупродукты, служащие сырьем для выщелачивания цинка.

Таблица 5.1.

Основные цинкосодержащие руды и полупродукты

№ п/п	Наименование	Химическая формула
1	Сфалерит (цинковая обманка)	ZnS
2	Цинкит	ZnO
3	Каламин, галмей	$Zn_2SiO_4 \cdot H_2O$
4	Смитсонит (цинковый шпат)	$ZnCO_3$
5	Феррит	$ZnO \cdot Fe_2O_3$
6	Пуссьера (отход производства)	до 70% Zn $+ZnO+C+NaCl$
7	Лом цветных металлов	40-65%Zn
8	Цинковый огарок (после обжига ZnS)	до 62% Zn (примеси Cu, Pb, Mn, Fe, Cd, Au и др.)

Выщелачивание цинка из полуфабрикатов, содержащих Zn и ZnO, можно производить серной кислотой, сернистой кислотой, гидроокисью натрия и NH_4OH . При серноокислотном выщелачивании процесс протекает полно в кинетической области при концентрации H_2SO_4 ниже 0,36 моль/л и в диффузионной области при более высоких концентрациях [22, с.73].

Схема серноокислотного выщелачивания цинка из ZnO представлена на рис. 5.1.

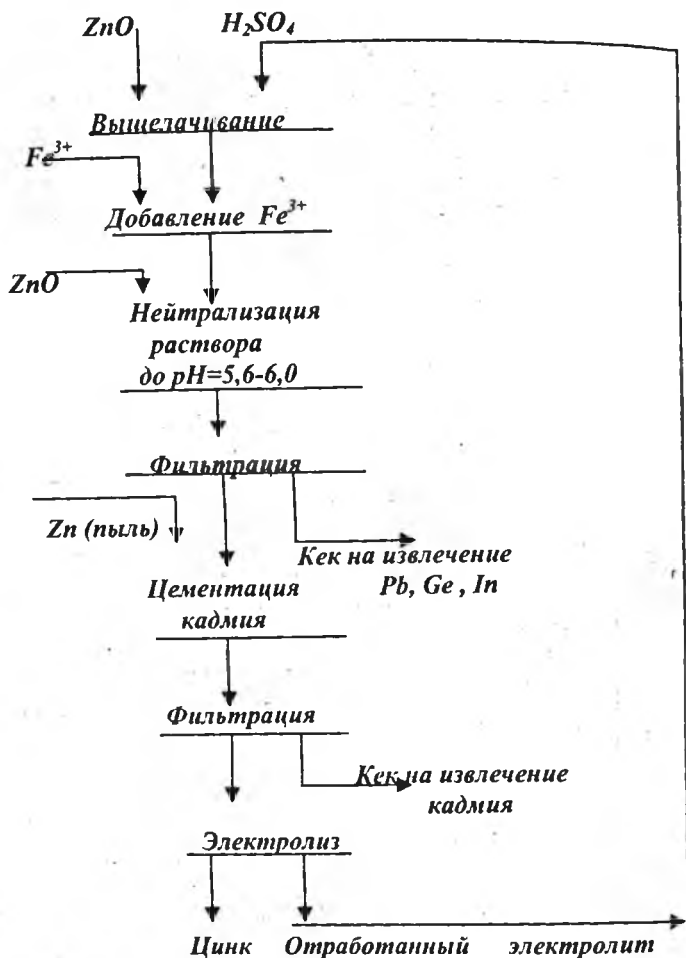


Рис. 5.1. Схема гидрометаллургического производства цинка

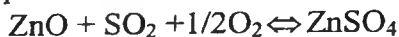
Основная задача технологов, осуществляющих этот процесс – получение чистого, пригодного для электролиза раствора $ZnSO_4$. С этой целью вначале осаждают $Fe(OH)_3$, доводя pH раствора до $pH 5,2-6,0$ добавкой опять же ZnO .

Железа в растворе должно быть в 10 раз больше, чем примесей. Кадмий при выщелачивании также переходит в раствор, откуда его цементируют цинковой пылью. Осадок после выщелачивания, содержащий Pb, Au, In, Ag, пустую породу, направляют на извлечение ценных металлов.

Также легко цинк выщелачивается и сернистой кислотой по реакции:



Если вести выщелачивание в присутствии кислорода, то образуется сульфат цинка:



Выщелачивание цинка из ZnO можно также проводить NaOH. При этом в области низких концентраций NaOH в растворе преобладают ионы $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$, а при высоких концентрациях – ионы $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, (рис. 5.2).

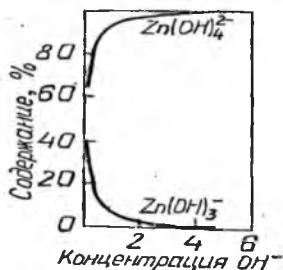


Рис. 5.2. Ионные формы цинка в щелочных растворах

Выщелачивание цинка из ZnO раствором аммиака также возможно, однако процесс идет слабо. Добавление солей аммиака, например, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, увеличивает растворимость ZnO (рис. 5.3). Очень важно при этом регулировать pH, поскольку в области pH 10-10,5 ZnO имеет минимальную растворимость (рис. 5.4). Это объясняется тем, что при $\text{pH} < 10,5$ цинк находится в виде $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{+2}$, а при $\text{pH} > 10,5$ в виде ZnO_2^{2-} [22, с.75].

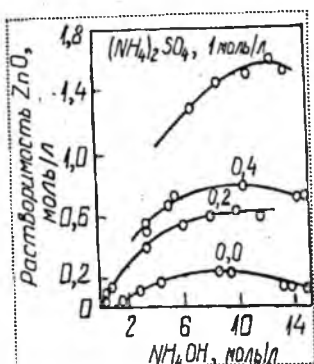


Рис.5.3. Влияние концентрации аммиака на растворимость окиси цинка при различных концентрациях сульфата аммония.

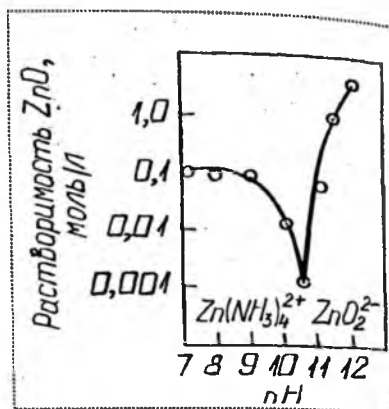


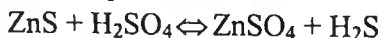
Рис.5.4. Влияние pH на растворимость окиси цинка в растворах аммиака.

Выщелачивание цинка из сфалерита возможно разбавленной серной кислотой (10%) при температуре 110-120°C. Реакция идет с образованием сероводорода:

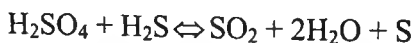


Установлено [22, с.98], что наряду со сфалеритом полностью растворяются в 10%-ной серной кислоте сульфиды кобальта и никеля, в незначительной степени растворяется пирит, а сульфиды свинца, мышьяка и кадмия нерастворимы. Так, при обработке смеси ZnS и CuS разбавленным раствором серной кислоты при 150°C в раствор переходит 95% цинка и всего 5% меди.

Горячая концентрированная серная кислота, являющаяся сильным окислителем, также легко выщелачивает цинк из сфалерита. Процесс идет при температуре 160-200°C по реакции:

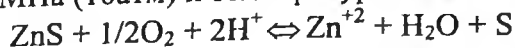


Выделяющийся сероводород окисляется до элементарной серы:



Степень сульфатизации цинка достигает 97% [21].

Несомненный интерес представляет процесс автоклавного выщелачивания цинка с одновременным извлечением элементарной серы. Водную суспензию сфалерита подвергают автоклавному при давлении кислорода 1,0 МПа (10 атм) и температуре 200°C:



На рис. 5.5. представлена зависимость скорости окисления сфалерита от концентрации серной кислоты и парциального давления кислорода при 100°C

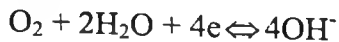


Рис. 5.5. Зависимость скорости окисления ZnS от концентрации серной кислоты при различных значениях парциального давления кислорода при температуре 100°C.

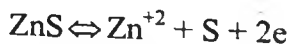
1-давление кислорода 1,36 МПа (13,6 атм);

2-давление кислорода 0,68 МПа (6,8 атм).

Представленные зависимости свидетельствуют в пользу электрохимического механизма растворения сфалерита. Катодный процесс:



Анодный процесс:



Ионы меди (+2) каталитически ускоряют выщелачивание цинка (рис. 5.6) [22, с.107].

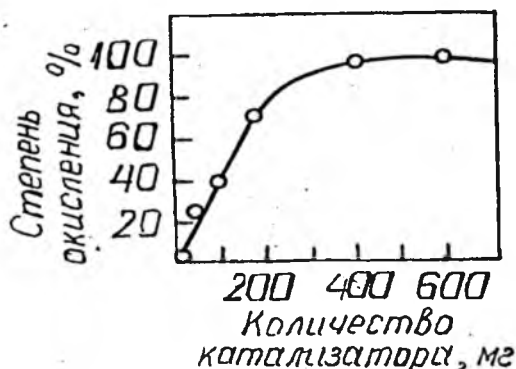
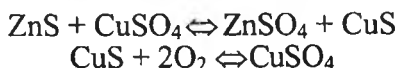
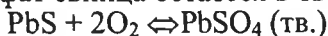


Рис. 5.6. Каталитическое действие ионов меди (+2) в виде сульфата меди на окисление ZnS в водном растворе.

Процесс каталитического окисления описывается уравнениями:



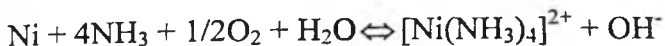
При автоклавном выщелачивании цинка из сульфидных руд происходит его отделение от свинца, поскольку цинк переходит в раствор, а образующийся нерастворимый сульфат свинца остается в твердой фазе:



ГЛАВА VI. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ НИКЕЛЯ

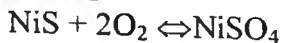
Основным сырьем для выщелачивания никеля является сульфид никеля – пентландит, FeNiS , а также промежуточные продукты, образующиеся при восстановительном обжиге сульфида. Однако, среди разведанных никелевых руд большая доля приходится на окисленные железистые и магнезиальные руды, которые не поддаются механическому обогащению и поступают в гидрометаллургическую переработку целиком.

Процесс аммиачного выщелачивания никеля во многом аналогичен выщелачиванию меди и протекает по реакции:

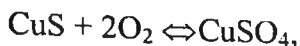
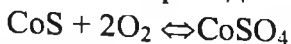


Реакция протекает полно, $\lg K_{\text{уст}}$ образующегося комплекса никеля равен 7,79. Процесс ведут в присутствии карбоната аммония для предотвращения гидролиза гидроксида аммония. Зависимости скорости выщелачивания никеля от концентрации аммиака и кислорода аналогичны рассмотренным выше при выщелачивании меди. Подобные закономерности характерны для процессов, лимитируемых внешней диффузией при участии двух реагентов. На рис. 6.1. представлена схема извлечения никеля из бедного пирротинового концентрата (0,7-0,9% никеля) с использованием процесса аммиачного выщелачивания (6% аммиака и 3% CO_2) при аэрации пульпы [22, с.49].

Выщелачивание никеля из сульфидных руд возможно только с применением автоклавного выщелачивания. Водное автоклавное выщелачивание проводят при температуре 200°C и давлении кислорода 4МПа (40 атм) [22, с. 113-114]:



При этом в раствор также переходят кобальт и медь:



а свинец и железо остаются в осадке. В исследованиях [59, с.26-27] использовали два типа флотоконцентратов, отличающихся степенью обогащения по сульфидной составляющей: 2% и 7%. Никель в них присутствует в виде пентлантида (1 и 3%), медь – в виде халькопирита (0,6 и 2% соответственно). Показатели автоклавного окислительного выщелачивания никеля зависят от содержания серы в концентрате. Так, при выщелачивании первого концентрата с содержанием серы 7% (температура 150⁰С, давление кислорода 1 МПа) без добавления серной кислоты извлечение никеля составляет 96%, меди – 80%, а железо, магний и алюминий переходят в раствор в незначительных количествах. Выщелачивание второго концентрата с содержанием серы 2% в тех же условиях возможно с добавлением серной кислоты в количестве 30% от массы твердого. В этом случае в раствор извлекается 93-94% никеля и 62,5% меди, возрастает извлечение железа, магния и алюминия. Переход в раствор платиновых металлов невелик и не превышает 0,5% для платины и палладия, и 1,2% для рутения и родия. Недостатком этого процесса является необходимость применения высоких температур и давлений кислорода, а также высокая агрессивность образующихся кислых растворов.

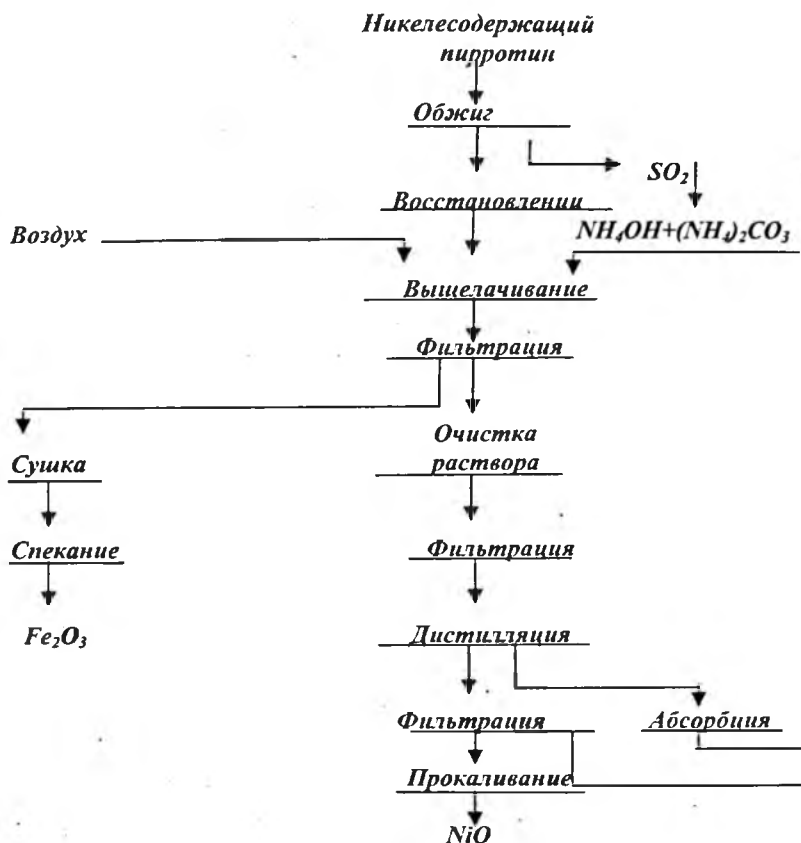
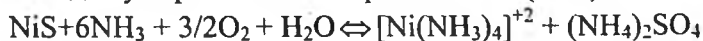


Рис. 6.1. Схема аммиачного выщелачивания никеля.

При аммиачном автоклавном выщелачивании никеля эти недостатки значительно снижаются. Никель (а также Cu и Co) переходит в раствор в виде аммиакатов, а сера окисляется до сульфат-ионов с образованием $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:



Окисление сульфидов в аммиачной среде протекает через несколько стадий, и в растворе присутствуют

различные промежуточные соединения (полисульфиды, тиосульфаты и т.д.). Этот процесс реализован на канадском заводе «Шерритт Гордон» при выщелачивании никеля из флотационного сульфидного концентрата, содержащего, %: никеля – $10 \div 14$; меди – $1 \div 2$; кобальта – $0,3 \div 0,4$; железа – $33 \div 40$; серы – $28 \div 34$. Процесс ведут в автоклавах в течение 20-24 ч под давлением воздуха $0,65-0,75$ МПа ($6,5-7,5$ атм) и при температуре $70-80^{\circ}\text{C}$. Вследствие экзотермичности реакций дополнительный обогрев автоклавов не нужен. Остаточное содержание ценных компонентов в хвостах выщелачивания составляет, %: никеля – $0,6$; меди – $0,2$; кобальта – $0,1$.

На рис. 6.2 приведена схема, иллюстрирующая электрохимическую природу растворения сульфида никеля в аммиачном растворе [22, с.113]

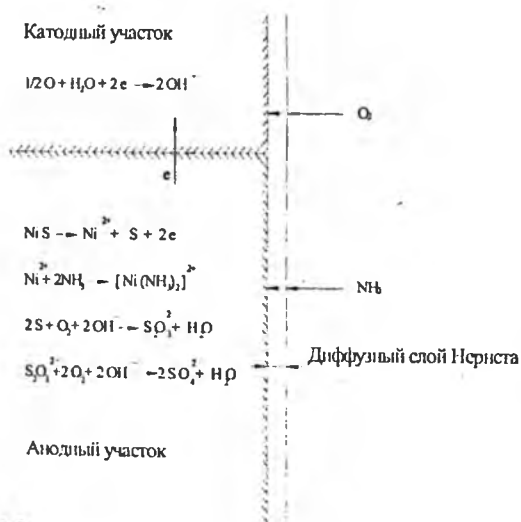


Рис.6.2. Схема, поясняющая электрохимический механизм окисления NiS в аммиачном растворе

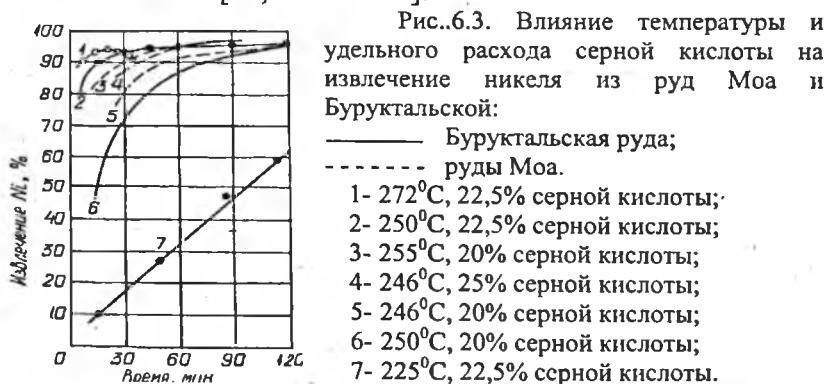
Выщелачивание никеля из железистых окисленных руд осуществляют раствором серной кислоты. При этом протекают следующие реакции:



Кинетика выщелачивания никеля в зависимости от температуры и удельного расхода серной кислоты представлена на рис. 6.3.

Процесс сернокислотного автоклавного выщелачивания никеля из железистых окисленных руд внедрен на заводе «Моа» (Куба). Сначала пульпу выщелачивают при температуре 230-250°C и давлении 3,5-4 МПа (35-40 атм) в течение 80-100 мин. На этой стадии происходит высокая степень разложения рудных минералов никеля и кобальта. На второй стадии пульпу охлаждают до 120-150°C и выщелачивание продолжают еще около 1 ч.

Это осуществляют с целью растворения пленок вторичных осадков свободной серной кислотой, присутствующей в растворе. Извлечение никеля в раствор составляет 95% [33, с. 207-213].



Представляет несомненный практический интерес способ окислительного выщелачивания никеля из руды с добавкой пирита при соответствующих температуре и давлении (см. гл. VII), позволяющий обеспечить процесс получения дешевой серной кислоты из пирита в результате реакции окисления-восстановления.

ГЛАВА VII.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ ЖЕЛЕЗА

В табл. 7.1 приведены основные минералы железа и полупродукты, которые могут быть использованы в качестве сырья для выщелачивания.

Таблица 7.1.

Минералы и полупродукты железа

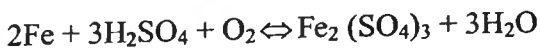
Минерал или полупродукт	Формула
Магнетит	Fe_3O_4
Гематит	Fe_2O_3
Лимонит	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Гетит	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Сидерит	FeCO_3
Пирит	FeS_2
Пирротин	FeS
Железный лом	$\text{Fe}(+\text{Fe}_2\text{O}_3)$

Выщелачивание железа из окисленных минералов и сидерита серной кислотой не представляет особой сложности и протекает по реакциям:

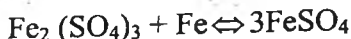


Выщелачивание неокисленного железа из металлического лома или железосодержащей «магнитной фракции», образующейся в результате магнитной сепарации, протекает по следующим окислительно-восстановительным реакциям:





Образующийся сульфат железа (+3) восстанавливается до двухвалентного состояния металлическим железом:



Подробно окислительно-восстановительный процесс этой реакции рассмотрен в главе I.

В табл. 7.2. приведены данные по кинетике выщелачивания железа из «магнитной фракции» при исходной концентрации серной кислоты 250 г/л и исходном отношении фаз Т:Ж=1:5. Процесс протекает бурно с большим выделением тепла и заканчивается за 1 ч.

Таблица 7.2.

Кинетика выщелачивания железа из «магнитной фракции» Исходное содержание железа 95%

Время, мин	Концентрация в растворе, г/л				Выход осадка, %	Содержание железа, %	Извлечение железа, %
	Fe^{+3}	Fe^{+2}	$\text{Fe}_{\text{общ}}$	H_2SO_4			
15	4,9	165,4	170,3	39,7	22,0	17,5	95,94
30	3,2	181,0	184,2	28,4	15,0	12,6	98,01
60	1,2	201,3	202,5	22,6	10,0	7,0	99,32
90	1,2	201,3	202,5	21,8	10,0	7,0	99,32

Разработанная авторами книги технологическая схема сернокислотного выщелачивания железа из «магнитной фракции» с получением железного купороса [41] представлена на рис. 7.1.

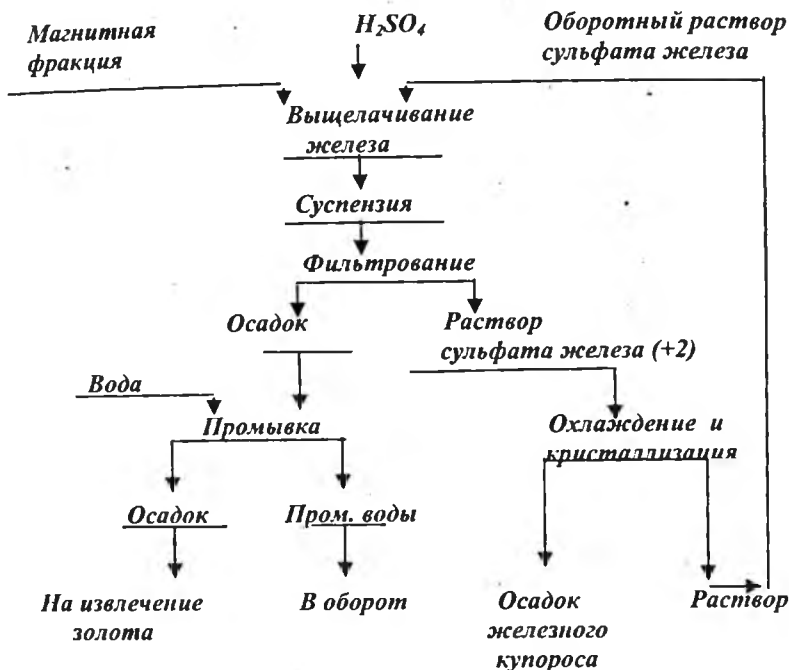
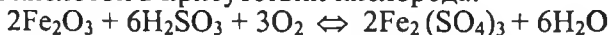


Рис. 7.1 Технологическая схема сернокислотного выщелачивания железа.

Выщелачивание железа из гематита возможно также сернистой кислотой в присутствии кислорода:



Достаточно полно и быстро выщелачивается железо из окисленных минералов и металлического железа соляной кислотой:



Для выщелачивания используют 20-30% HCl, процесс протекает бурно с выделением тепла и заканчивается за 0,5 ч. Необходимо помнить, что FeCl_3 – коррозионноактивное

вещество, и поэтому, если в руде содержится трехокись железа, её необходимо предварительно восстановить до двуокиси железа или железа металлического. Схема солянокислой переработки бедной железной руды, содержащей 34-36% железа, представлена на рис. 7.2.

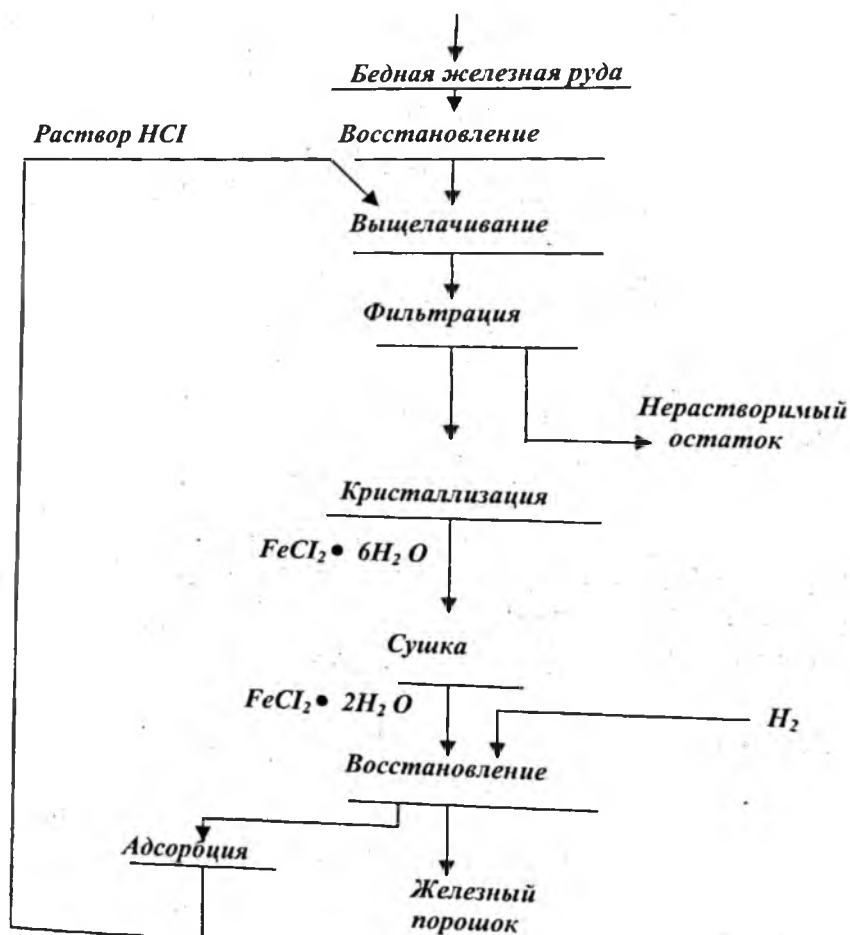


Рис. 7.2. Схема гидрометаллургической переработки бедной железной руды.

Выщелачивание железа из сульфидных руд – более сложный процесс. Так, сульфатизация пирротина протекает бурно с выделением сероводорода уже при температуре 50-60⁰С:

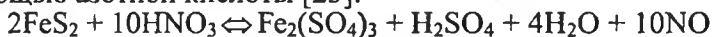


Выделяющийся сероводород восстанавливает сульфат трехвалентного железа до двухвалентного состояния с образованием серы:

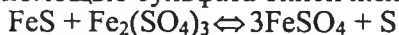


Сульфатизация пирита начинается при 200⁰С и идет медленно с выделением двуокиси серы и элементарной серы. Для полного разложения пирита серной кислотой необходима температура 300⁰С и большой избыток кислоты [10, с. 706].

Выщелачивание железа из сульфидов возможно также с помощью азотной кислоты [23]:



Выщелачивание из пирротина количественно осуществляется с помощью сульфата окиси железа:

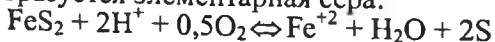


Большой практический интерес представляет выщелачивание железа из пирротина в автоклавах с помощью диоксида серы [54]. Основой технологии является селективное выщелачивание пирротинов диоксидом серы. Железо переходит в раствор в виде сульфата железа (+2), сера пирротина и часть диоксида серы – в элементарную серу. Процесс характеризуется суммарной реакцией:

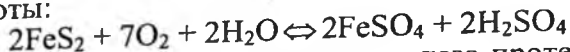


Операция выщелачивания производится в автоклавах. Пульпа готовится с плотностью, соответствующей Ж:Т = 5:1. Условия выщелачивания: давление диоксида серы 0,1МПа, температура – 90-130⁰ С, время 2ч. В раствор вместе с железом переходит 1-3% никеля, 1% кобальта; медь и платиноиды остаются в остатке.

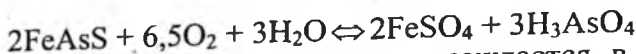
Автоклавное выщелачивание железа из пирита (t=80⁰С) может протекать по двум направлениям, в зависимости от кислотности раствора. При высокой кислотности образуется элементарная сера:



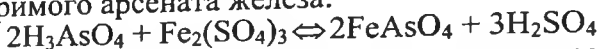
При низкой кислотности процесс идет с образованием серной кислоты:



Из арсенопирита выщелачивание железа протекает по реакции:



Перешедший в раствор мышьяк осаждается в виде малорастворимого арсената железа:



Полнота осаждения мышьяка тем выше, чем выше концентрация ионов железа (+3) и чем меньше кислотность раствора. Как видно из рис. 7.3, при pH ниже 2,5 отношение сульфатов к железу (+2) линейно возрастает от 0 до 2. При очень низких значениях pH преобладает образование элементарной серы, при pH = 2,5 – сульфат-иона, при pH > 3 отношение сульфатов к железу (+2) быстро возрастает вследствие гидролитического осаждения железа [24].

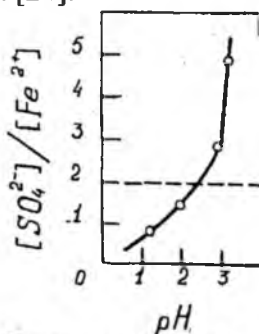


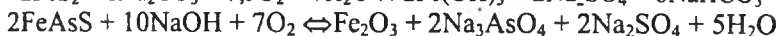
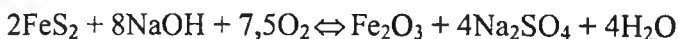
Рис.7.3. Влияние pH на выщелачивание железа из пирита серной кислотой при температуре 80°C.

Процесс автоклавного разложения пирита в кислой среде используют в промышленности для получения элементарной серы. Выщелачивание пирита ведут в автоклаве в течение 4ч при pH =1, температуре 110°C и давлении 1,0 МПа (10 атм). Для отделения серы от твердых остатков выщелачивания и раствора используют процесс **пеллетизации** (окомкования). Пеллетизацию проводят в автоклаве после завершения выщелачивания. Для этого подачу воздуха в автоклав прекращают, стравливают его остаток и поднимают температуру до 150°C. Сера быстро

расплавляется и образует гранулы диаметром 0,2-1,0 см. Пульпу охлаждают и подвергают грохочению. Сера в виде гранул задерживается на сетке, а раствор и твердые частицы хвостов проходят сквозь ячейки.

Процесс водного окисления пирита с получением серной кислоты используют в технологии автоклавного выщелачивания урана (см. главу II), а также в процессе автоклавного выщелачивания никеля (см. главу VI).

При выщелачивании пирита в щелочной и карбонатной средах под давлением кислорода протекают следующие реакции:



В результате выщелачивания в раствор переходит сера и мышьяк, а железо остается в осадке.

Возможно выщелачивание пирита в щелочной среде с использованием в качестве окислителя гипохлорита натрия.

В результате реакции образуется осадок гидроокиси железа, поэтому скорость реакции уменьшается во времени [13, с.176].

ГЛАВА VIII. **ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ** **ПРОЦЕССЫ ПРИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ МАРГАНЦА**

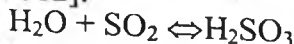
Основные природные соединения марганца, служащие сырьем для его выщелачивания, приведены в табл. 8.1.
 Таблица 8.1.

Природные соединения марганца

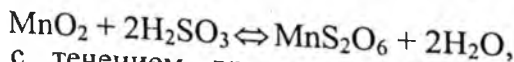
Минералы	Химическая формула
Пирролюзит	MnO_2
Вернадит	$MnO_2 \cdot nH_2O$
Манганит	$Mn_2O_3 \cdot H_2O$
Браунит или курнакит	$Mn_2O_3 \cdot 3(Mn,Fe)_2O_3MnSiO_3$
Родохрозит или марганцовый шпат	$MnCO_3$
Родонит	$MnSiO_3$
Гаусмант	Mn_3O_4

Марганцовые руды подразделяют на три класса: марганцовые – при содержании марганца более 40%, железа менее 10%; железомарганцовые – марганца 5-40%, железа 10-35%; марганцовистые железные руды – содержание марганца менее 5%.

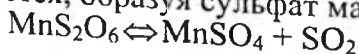
Выщелачивание марганца из пирролюзита проводят методом восстановительного выщелачивания с использованием сернистой кислоты. Этот способ, названный дитионатным, получил наибольшее распространение. Выщелачивание осуществляют путем насыщения водной суспензии пирролюзитовой руды сернистым газом [10, с. 762]:



На первой стадии выщелачивания образуется дитионат марганца:



который с течением времени и при повышении температуры разлагается, образуя сульфат марганца:



Протекают также побочные реакции, способствующие увеличению выхода сульфата марганца:



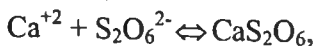
При осуществлении процесса выщелачивания пиролюзита в режиме: Т:Ж=1:10, $\text{Mn}:\text{SO}_2 = 1:3$, исходная концентрация сернистого газа – 14%, температура 80°C; за 1,5 ч достигается 95% -ное извлечение марганца в раствор [34].

Особенностью дитионатного способа, схема которого показана на рис. 8.1., является то, что выщелачивание марганца сернистой кислотой идет в присутствии дитионата кальция. При взаимодействии дитионата кальция с образующимися сульфат-ионами образуется труднорастворимый сульфат кальция:



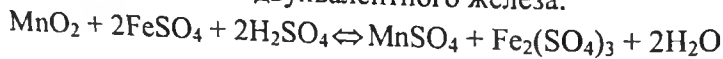
то есть процесс выщелачивания марганца совмещается с очисткой раствора от основной примеси – сульфат-ионов. Очистка продуктивного раствора от фосфатов, железа и алюминия производится с помощью гашеной извести – $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Для этого раствор обрабатывают известью до $\text{pH}=4-5$. Именно в результате этой реакции и образуется растворимый дитионат кальция:



который возвращают в голову процесса.

Выщелачивание марганца из пиролюзита **серной кислотой** возможно с использованием в качестве восстановителя ионов двухвалентного железа:



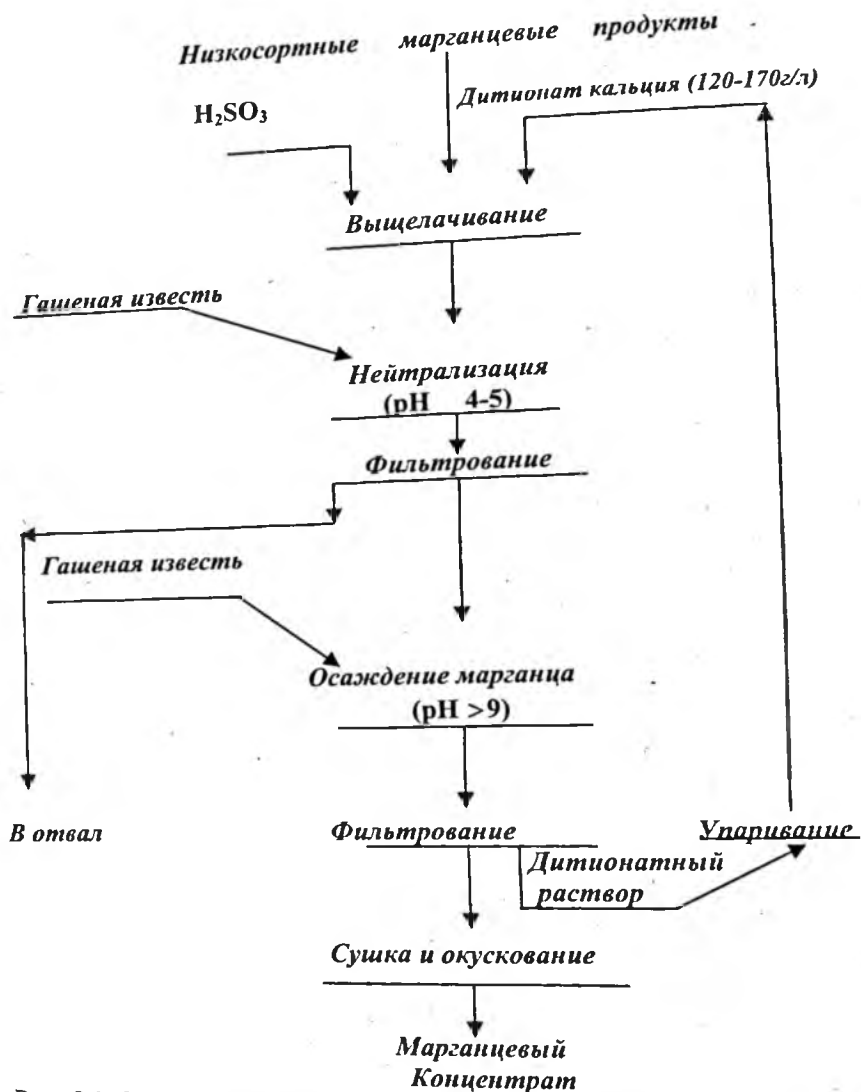


Рис. 8.1 Схема переработки низкосортных марганцевых концентратов дитионатным процессом.

Подробно механизм этого процесса был рассмотрен нами в главах I и II. В практическом плане представляет

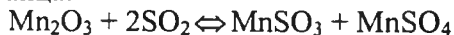
интерес выщелачивание марганца из бедных руд и шламов с использованием сернокислых растворов после травления проката, которые содержат сульфат закиси железа [38]. Так, при выщелачивании шлама, содержащего 14-20% марганца (в виде пиролюзита), 0,1-0,2% фосфора, 50-60% кварца, до 20% карбонатов и до 12% глинистого вещества, отработанным травильным раствором, содержащим 22,4% сульфата железа (+2) и 2,5% серной кислоты при Т:Ж=1:3, температуре 90°C, за 30 мин достигается 95%-ное извлечение марганца в раствор.

Выщелачивание марганца из манганитных руд осуществляют в две стадии. На первой стадии руду обрабатывают разбавленной серной кислотой:



на второй стадии выщелачивание марганца из осадка – двуокиси марганца – проводят дитионатным способом.

При прямом сернистокислом выщелачивании марганца из манганитной руды образуется сульфит, сульфат и дитионат марганца:



Поскольку дитионат марганца разлагается до сульфата:

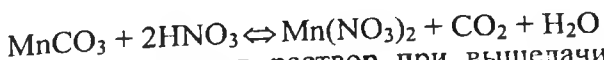


а сульфит марганца окисляется содержащимся в газе кислородом воздуха:



то в результате получается раствор сульфата марганца. Однако, манганитные руды реагируют с сернистым газом значительно медленнее пиролюзитовых. При обработке водной суспензией манганитной руды при Т:Ж=1:10 сернистым газом (16-17%), отношении $\text{Mn}:\text{SO}_2=1:2$ и температуре 80°C, 90%-ное извлечение марганца в раствор достигается только за 3ч.

Выщелачивание марганца из карбонатных руд, составляющих 65% общих запасов марганцевых руд [15, с. 138], возможно с использованием азотной кислоты. Для этого измельченную руду обрабатывают 45%-ным раствором азотной кислоты при температуре 25°C:



Наряду с марганцем в раствор при выщелачивании переходят железо, кальций, магний, фосфор и алюминий. Один из вариантов [15, с. 142] технологической схемы азотнокислого выщелачивания марганца из карбонатных руд показан на рис. 8.2.

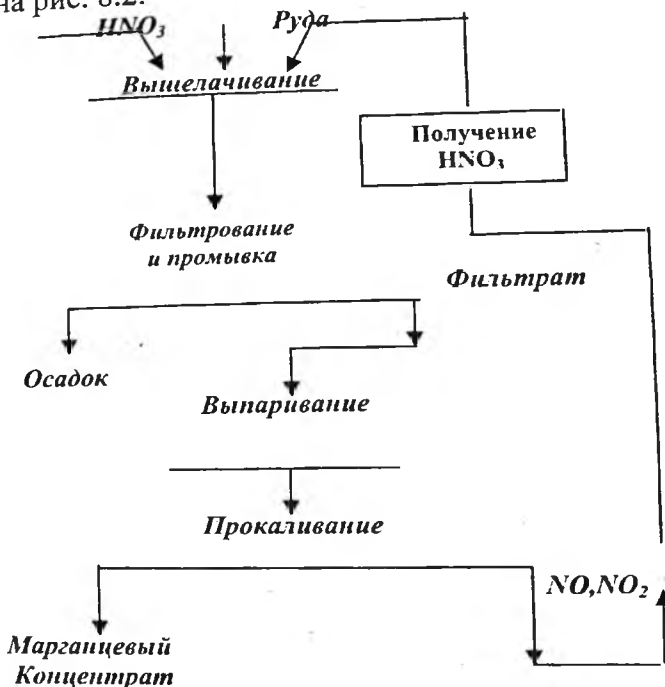


Рис. 8.2 Схема переработки карбонатных руд азотнокислым процессом

Преимуществом этого варианта является то, что выделяющиеся при упаривании продуктивного раствора окислы азота, возвращаются в начало процесса и используются для получения азотной кислоты, поэтому требуется добавление только 5% свежей кислоты от необходимого расхода. По этому варианту продуктивные растворы, содержащие соли марганца, кальция, магния, упаривают до выпадения кристаллов. Кристаллы прокаливают при температуре 700°C с получением окислов марганца, кальция и магния.

По второму варианту [10, с. 766-767] азотнокислному выщелачиванию подвергают флотационный марганцовый карбонатный концентрат состава, %: MnO – 21,6, MnO_2 – 2,5, CaO – 10,5, MgO – 1,6, Fe_2O_3 – 1,6, Al_2O_3 – 2,0, CO_2 – 28, SiO_2 – 16,8. Концентрат обрабатывают азотной кислотой и из вытяжки осаждают газообразным аммиаком при $\text{pH}=4-4,5$ железо, алюминий и фосфор. После отделения примесей раствор обрабатывают аммиаком до $\text{pH}=8,5$ и осаждают $\text{Mn}(\text{OH})_2$. Вследствие образования в растворе комплекса $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ полнота осаждения марганца в виде гидрата закиси составляет всего 80-85%. Выделить марганец из растворимого комплекса в виде Mn_2O_3 можно окисляя его в течение 2-3 ч воздухом при $\text{pH}=8-9$. Отфильтрованная и промытая паста гидрата закиси марганца содержит 28-32% марганца и менее 0,5% окислов кальция и магния. Прокаливанием этой пасты при 700°C получают марганцовый концентрат, содержащий 65% марганца. Его используют для получения перманганата калия. Шламы, отделяемые от растворов, после осаждения примесей и разрушения комплекса, высушивают и используют в качестве микроудобрений. Оставшийся раствор нитрата аммония перерабатывают в твердую аммиачную селитру.

Сернистоокислое выщелачивание марганца из карбонатных руд протекает в два этапа. Сначала образуется сульфит марганца:



который затем окисляется содержащимся в газе кислородом воздуха в сульфат марганца:



Дитионат марганца в этом процессе образуется в очень малых количествах. При $18-20^\circ\text{C}$ взаимодействие SO_2 с суспензией карбонатной руды идет весьма медленно. Однако, для некоторых типов карбонатных руд отмечалось достаточно интенсивное выщелачивание марганца, особенно при температуре $70-80^\circ\text{C}$. Из этих руд было достигнуто практически полное извлечение марганца за 50 мин при двухкратной обработке их 14%-ным сернистым газом при соотношении $\text{Mn}:\text{SO}_2 = 1:2,6$ [42]. Поэтому схемы и условия переработки карбонатных руд могут быть различными в зависимости от их типов.

ГЛАВА IX. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА

Состав некоторых самородных минералов золота приведен в табл. 9.1. Из всех известных минералов золота (свыше 20) основное промышленное значение имеет самородное золото. Остальные минералы встречаются редко.

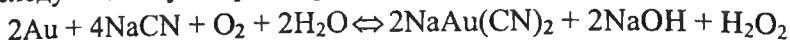
Таблица 9.1.
Состав самородных минералов золота [35, с. 34-35]

Минерал	Содержание, %				
	Au	Ag	Fe	Cu	Прочие
Золото самородное	70-100	30	0-1	0-1	-
Электрум	50-70	30-50	0-1	0-1	-
Медистое золото	74,3-80,1	2,3-20	-	9-20,4	-
Палладистое золото (порпечит)	86,0	4,2	-	0,1	8,2-11,6 Pd
Платинистое золото	86,0	-	-	-	10,5Pt
Родистое золото (родит)	88,4	-	-	-	11,6Rh

Поскольку самородное золото имеет валентность 0, то его выщелачивание возможно только с участием окислительно-восстановительных процессов. Роль процессов окисления-восстановления возрастает при выщелачивании руд, в которых золото диспергировано в сульфидных концентратах (пирите, арсенопирите, халькопирите и др.), поскольку именно с помощью реакции окисления-восстановления удастся эффективно разложить сульфиды, и перевести золото в доступную для выщелачивания форму.

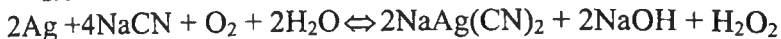
Цианидное выщелачивание золота и серебра — наиболее распространенный процесс. Установлено [25], что процесс цианидного растворения золота и серебра является

электрохимическим по своей природе и протекает по следующим суммарным реакциям:



Изобарно-изотермический потенциал этой реакции,

$$\Delta G^0_{298} = -190 \text{ кДж } (-45,5 \text{ ккал}).$$



Изобарно-изотермический потенциал этой реакции,

$$\Delta G^0_{298} = -168 \text{ кДж } (-40,2 \text{ ккал}).$$

Доказательством протекания растворения золота и серебра по указанным реакциям служат следующие факты:

- соответствие расхода цианида и кислорода стехиометрии реакций: на 2 г-атома растворенного металла расходуется 1 моль кислорода и 4 моля цианида натрия;
- в результате реакций образуется перекись водорода, причем на каждые 2 г-атома растворенного металла образуется 1 моль H_2O_2 .

Образующиеся в результате выщелачивания цианидные комплексы металлов весьма устойчивы: для золота $\lg K_{\text{уст}} = 38,3$, для серебра $\lg K_{\text{уст}} = 21,1$. Подробнее остановимся на влиянии факторов, определяющих процесс выщелачивания. Влияние концентрации цианида показано на рис. 9.1.

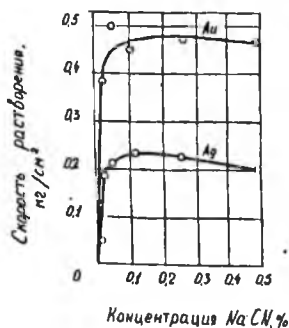
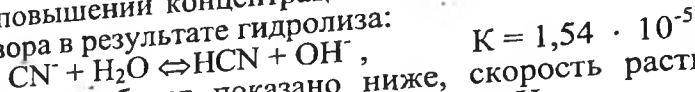


Рис. 9.1. Влияние концентрации цианида натрия на скорость растворения золота и серебра.

С повышением концентрации цианида скорость растворения линейно возрастает и достигает максимума. Дальнейшее повышение концентрации цианида приводит к некоторому замедлению процесса. Это объясняется тем, что

при повышении концентрации цианидов увеличивается рН раствора в результате гидролиза:



а, как будет показано ниже, скорость растворения золота и серебра уменьшается с ростом рН.

Влияние рН весьма заметно сказывается на скорости растворения золота: при рН = 11-13 снижение скорости растворения металлов прямопропорционально величине рН (рис. 9.2.). На практике величину рН поддерживают в пределах 11-12.

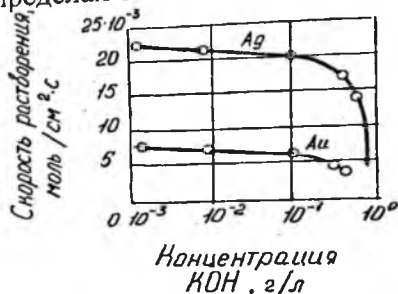


Рис.9.2. Влияние величины рН (в виде концентрации КОН) на скорость растворения золота и серебра в растворе цианида калия.

Влияние температуры показано на рис. 9.3. Оптимальная температура составляет 85°C , повышение температуры приводит к снижению скорости растворения золота за счет уменьшения растворимости кислорода.

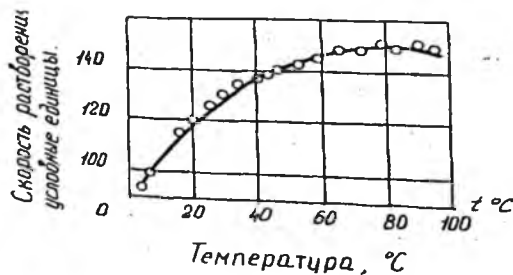


Рис.9.3. Влияние температуры на скорость растворения золота в 0,25%-ном растворе цианида калия.

Влияние концентрации кислорода показано на рис. 9.4. и 9.5.[33]. При низких концентрациях цианида скорость растворения золота и серебра зависит только от концентрации CN^- . При высоких концентрациях цианида

скорость растворения металлов не зависит от концентрации CN^- , а зависит только от концентрации растворенного кислорода. При этом для каждого давления кислорода имеется критическая концентрация цианида. В области малых концентраций цианида (до критических) энергия активации реакции растворения золота равна 15,1 кДж/моль, что характерно для диффузионного режима. При концентрациях цианида выше критических скорость очень мало зависит от температуры, так как влияние увеличения коэффициента диффузии кислорода в растворе с ростом температуры погашается понижением растворимости кислорода.

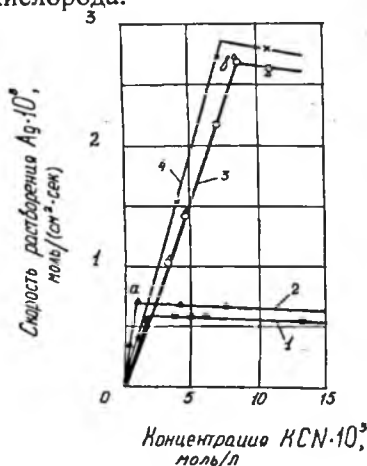


Рис. 9.4. Зависимость скорости растворения серебра от концентрации цианида и давления кислорода:
1-25°C, $P_{O_2} = 0,021$ МПа,
2-35°C, $P_{O_2} = 0,021$ МПа,
3-25°C, $P_{O_2} = 0,1$ МПа;
4-35°C, $P_{O_2} = 0,1$ МПа.

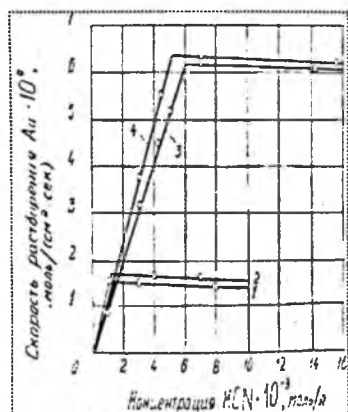


Рис. 9.5. Зависимость скорости растворения золота от концентрации цианида и давления кислорода:
1-25°C, $P_{O_2} = 0,021$ МПа,
2-35°C, $P_{O_2} = 0,021$ МПа,
3-25°C, $P_{O_2} = 0,1$ МПа;
4-35°C, $P_{O_2} = 0,1$ МПа.

Экспериментально определенные значения соотношений концентраций цианидов и кислорода (табл. 9.2) в точках перегиба на кривых скорости растворения

золота и серебра составляют 4,6-7,4 (в среднем 6), что близко к результатам теоретических расчетов [22, с. 30-32].

Таблица 9.2.

Данные для расчета предельных скоростей растворения золота и серебра при различных концентрациях цианида и кислорода

Металл	Температура, °C	Давление O ₂ , атм.	Концентрация O ₂ , моль/л · 10 ⁻³	Концентрация CN ⁻ , моль/л · 10 ⁻³	Отношение концентраций CN ⁻ /O ₂
Золото	25	1,00	1,28	6,0	4,69
	25	0,21	0,27	1,3	4,85
	35	1,00	1,10	5,1	4,62
	25	1,00	1,28	8,8	6,80
	25	0,21	0,27	1,7	6,30
Серебро	24	7,48	9,55	56,0	5,85
	24	3,40	4,35	25,0	5,75
	35	2,70	2,96	22,0	7,40
	25	1,00	1,28	9,4	7,35
	35	1,00	1,10	8,1	7,35
	25	0,21	0,27	2,0	7,40

Например, при комнатной температуре и атмосферном давлении растворимость кислорода в воде составляет 8,2 мг/л (или $0,27 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Тогда предельная скорость растворения золота в этих условиях должна быть при концентрации цианида равной $6 \cdot 0,27 \cdot 10^{-3} = 1,62 \cdot 10^{-3}$ моль/л (или $\approx 0,01\%$). Повышение концентрации цианидов выше этой величины не приведет к увеличению скорости процесса. Аналогично при дефиците свободного цианида повышение давления кислорода, например, за счет улучшения аэрации так же не увеличит скорость растворения золота. Поэтому при выщелачивании нужно контролировать состав раствора по обоим реагентам таким образом, чтобы молярное отношение концентраций

свободного цианида к концентрации растворенного кислорода равнялась примерно 6.

Механизм процесса растворения золота и серебра – электрохимический, согласно которому на поверхности металла образуются локальные электрохимические ячейки – анодные и катодные участки (рис. 9.6.). Это обусловлено неодинаковыми энергетическими уровнями электронов в различных точках поверхности вследствие наличия дефектов и примесей атомов других металлов.

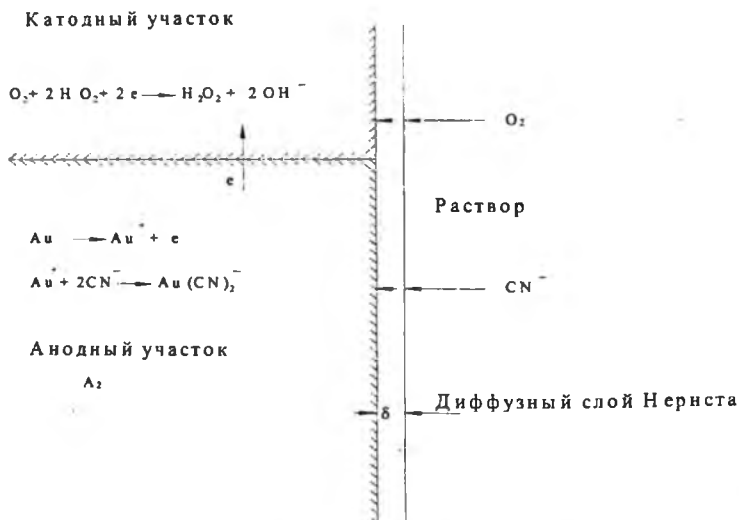
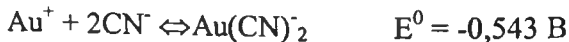


Рис. 9.6. Схема, поясняющая электрохимический механизм растворения золота в растворе цианидов.

Анодный процесс растворения выражается уравнениями:



Катодный процесс растворения выражается уравнением:



Электрохимический механизм растворения золота доказан экспериментально [27]. Маленькие шарики золота (121 мкм) были погружены в желатинизированный раствор цианида натрия. Кислород вводился так, что он диффундировал только в одном направлении. При электрохимическом механизме растворения, то есть при раздельном протекании катодной и анодной реакции, на поверхности, обращенной к потоку кислорода, очевидно, должна протекать та реакция, в которой кислород участвует (катодная реакция). Эта часть поверхности частиц не должна растворяться. Действительно, оказалось, что золотые шарики растворяются со стороны, противоположной току кислорода (рис. 9.7).

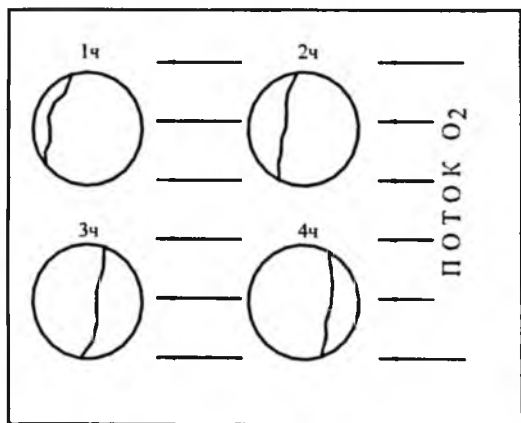


Рис. 9.7. Схема опыта Томсона.

Влияние посторонних ионов может заключаться как в ускорении, так и в замедлении процесса выщелачивания золота и серебра.

В присутствии малых концентраций ионов свинца (рис. 9,8), висмута, ртути, таллия процесс растворения протекает быстрее.

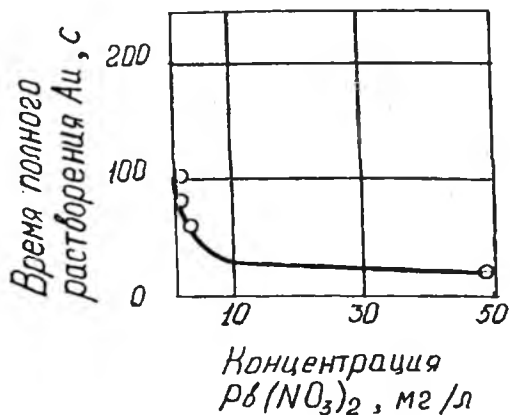
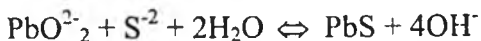


Рис. 9.8. Влияние концентрации азотнокислого свинца на растворение золота в растворе цианида натрия концентрации 0,1 %.

Механизм ускорения сводится, по-видимому, к тому, что свинец, образующий с щелочных растворах плюмбит-ион PbO^{2-}_2 , связывает ионы S^{2-} в нерастворимый сульфид свинца:



Как видно из рис. 9.9. добавка нитрата свинца при цианировании золотой руды, содержащей сульфиды мышьяка и сурьмы дает значительный эффект [35, с.124].

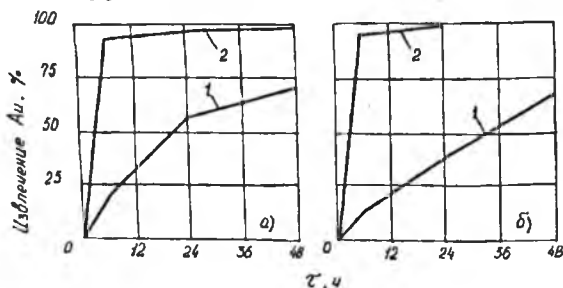


Рис. 9.9. Зависимость степени извлечения золота из руд во времени.

- а) руда содержит аурипигмент ;б) руда содержит антимонит;
 1-без добавки азотнокислого свинца;
 2-добавлено 0,6 кг/т азотнокислого свинца.

Как видно из рис. 9.10. замедляющее действие сульфид – ионов проявляется при концентрации их в растворе уже 0,5 мг/л, что можно объяснить образованием пленки сульфида золота, препятствующей растворению металла.

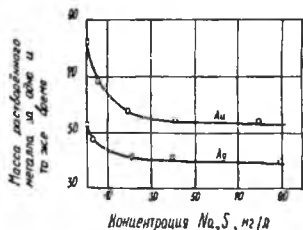
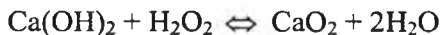


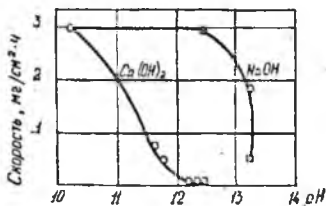
Рис.9.10. Влияние концентрации сульфида натрия на скорость растворения золота и серебра в 0,25%-ном растворе цианида калия.

Ионы кальция при pH более 11,5 тормозят растворение золота и серебра за счет образования пленки перекиси кальция:



Это подтверждается тем, что известь, вводимая в цианистый раствор для поддержания нужной щелочности, значительно сильнее тормозит растворение золота и серебра по сравнению с гидроокисью натрия или калия (рис. 9.11.).

Рис.9.11. Замедляющее действие ионов кальция и натрия при высокой щелочности раствора на растворение золота.

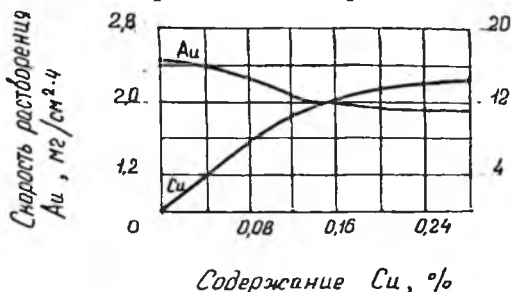


Введение озона также замедляет скорость растворения золота вследствие образования на поверхности золота оксидной пленки. Это подтверждается видимым изменением цвета золота от желтого до красного.

Содержание в растворе цианидов ксантогената калия — реагента используемого при флотации сульфидов, также приводит к образованию пленки ксантогената золота, придающей металлу красноватый оттенок.

Вредное влияние на скорость растворения золота оказывает и медь, как за счет понижения концентрации в растворе свободного цианида, так и за счет образования на поверхности благородных металлов пленок, замедляющих процесс растворения. На рис. 9.12 приведены результаты опытов по растворению золота в цианидных растворах с различной концентрацией меди [35, с. 119-120].

Рис.9.12. Зависимость скорости растворения золота и содержания меди на поверхности от концентрации меди в растворе.



Как видно из этих данных, количество поглощенной меди, и, следовательно, плотность образующейся пленки возрастают при повышении концентрации меди. Соответственно снижается скорость растворения золота.

Отрицательно на скорость растворения золота влияет присутствие в цианидных растворах таких анионов как SbS^{-3}_3 , AsS^{-3}_3 . Появление в растворах этих анионов связано с разложением сульфидных минералов сурьмы и мышьяка.

Выщелачивание золота из окисленных руд, как было указано выше, осуществляют с помощью прямого цианирования. Это объясняется тем, что в этих рудах сульфидные и углистые минералы практически отсутствуют, но иногда встречаются гидроксиды и карбонаты железа, с которыми связано мелкое золото. Крупность золота в таких окисленных силикатных рудах часто составляет 5-20мкм. Это золото не извлекается гравитационными методами, но хорошо цианируется в присутствии в качестве окислителя кислорода воздуха. Если золото покрыто плотными минеральными образованиями, то руду перед цианированием целесообразно прокалывать при температуре 300-350°С. Пример такой технологической

схемы представлен на рис. 9.13. По этой схеме измельченная руда направляется на стадию гравитационного обогащения (отсадку). Полученный в результате обогащения гравитационный концентрат направляют на аффинаж, а слив после классификации подвергают обесшламливанию. Шламы направляют на цианидное выщелачивание золота, а пески - после прокаливания и измельчения также на выщелачивание цианированием.

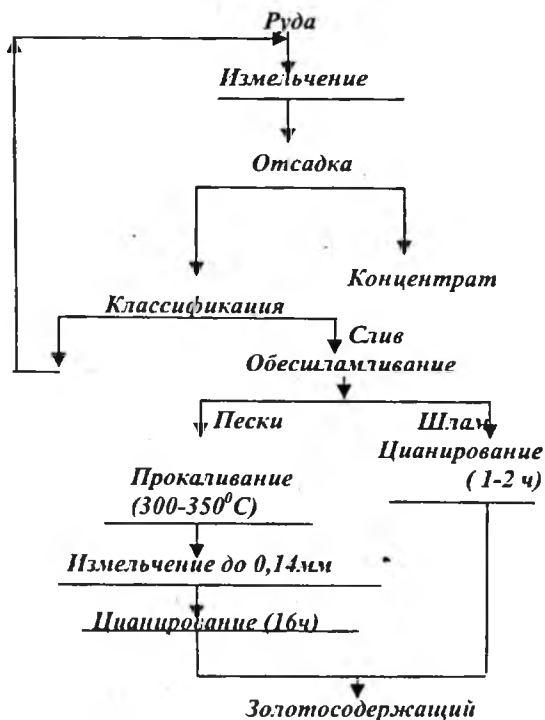


Рис.9.13 Схема переработки окисленной золотосодержащей руды

Окислительно-восстановительные процессы при извлечении золота из упорных руд

Выделяют [35, с. 268] следующие основные типы золотосодержащих упорных руд

Типы упорных руд

Тип руды	Факторы, характеризующие упорность
С тонковкрапленным золотом	Тонкая диспергация золота в кварце или сульфидах
Медистые	Образование на золоте вторичных пленок, тормозящих растворение
Сурьмянистые	Образование на золоте плотных пленок, замедляющих растворение
Углистые	Сорбция растворенного золота углистым веществом
Глинистые	Плохая фильтруемость пульпы, заметная сорбция растворенного золота глинистыми минералами
Феррозолотые	Присутствие на золотилах пленок оксидов железа, затрудняющих растворение золота

Как видно из данных табл. 9.3 и 9.4, наиболее благоприятный объект для цианирования — кварцевая золотосодержащая руда. При цианировании глинистой руды также достигается высокое извлечение золота в раствор. Однако чрезвычайно плохая фильтруемость (осветляемость) пульпы заставляет отнести эту руду к категории упорных. Низкое извлечение золота из сульфидной руды объясняется тонкой диспергацией золота в сульфидных минералах. При выщелачивании этой руды в раствор переходит лишь незначительная часть золота [50]. При цианировании углистой руды одновременно с растворением золота происходит его сорбция углистыми минералами [40,47]. За счет покрытия золотинок плотными пленками выщелачивание золота из сурьмянистых руд невысокое.

Таблица 9.4

**Технологические показатели цианирования
некоторых золотосодержащих руд**

Показатели	Тип руды				
	кварцевая	глинистая	сульфидная	углистая	сурьмянистая
Содержание золота в руде, г/т	6,8	5,2	7,0	10,4	33,0
Степень измельчения, мм	-0,15	-0,3	-0,15	-0,15	-0,10
Время цианирования, ч	8	8	24	8	24
Содержание золота в хвостах, г/т	0,3	0,4	5,4	5,8	8,2
В т.ч. тонковкрапленного в сульфидах, г/т	-	-	5,1	1,0	0,4
Удельная площадь фильтрования, $\text{м}^2/\text{т} \cdot \text{сут}$	0,21	6,25	-	-	-

На практике часто встречаются руды, упорность которых обусловлена не одной, а несколькими причинами. Для разработки технологии переработки упорных руд предварительно проводят их фазовый (или рациональный) анализ. Как пример, в табл. 9.5 приведены результаты такого анализа для проб некоторых сульфидных руд, а в табл. 9.6 – для углистых пород.

Таблица 9.5.

Фазовый анализ проб сульфидных руд

Формы нахождения золота в руде	Содержание, г/т	
	Проба №1	Проба №2
Свободное золото	0,75	2,05
Золото в пленках, разрушаемых щелочью	0,11	0,68
Золото в пленках окисленных минералов	0,05	0,37
Золото в пирите и арсенопирите	0,45	1,49
Золото тонковкрапленное	0,79	0,86
Золото общее	2,15	5,45

Таблица 9.6

Результаты фазового анализа углеродистых пород [47]

Формы нахождения золота	Содержание, г/т	Выход золота, %
Свободное и в сростках (легкоцианируемое)	0,472-0,4	70,0-65,7
Ассоциируемое с кислоторастворимыми минералами	0,021-0,012	3,1-2,1
Заключенное в сульфидах	0,018-0,011	2,7-1,9
Заключенное в породообразующих минералах (трудноцианируемое)	0,191-0,148	25,0-25,8

Наиболее распространенная причина упорности золотых руд – это тонкая вкрапленность золота. Руды этого типа делят на две основные категории:

- 1) руды, где золото ассоциировано с кварцем ;
- 2) руды, где золото ассоциировано с сульфидами[49, 50];

Для повышения эффективности переработки руд, относящихся к первой категории рекомендуется использовать тонкое или сверхтонкое их измельчение, например, 90-95% класса –0,04 мм. Для руд второй категории обычно характерно значительно более тонкая вкрапленность золота, главным образом, в пирите, арсенопирите и халькопирите. Для переработки таких руд используют следующие технологические приемы.

А. Флотационное обогащение руд позволяет извлекать в концентрат золотосодержащие сульфиды и мелкое свободное золото. Дело в том, что в сульфидных рудах тонкодисперсное золото связано обычно с пиритом и арсенопиритом, поэтому выделяют его вместе с сульфидами флотацией. Для получения хвостов с отвалных содержанием золота удлиняют фронт контрольной флотации после одной перемешивной готового концентрата. Это значительно сокращает объемы циркулирующих в

схеме продуктов, так как перечисляются они все отдельно. Собирабель вводят рассредоточено перед каждой контрольной флотацией при общем расходе 60-100г/т. Концентрат, полученный при флотации, направляют на цианирование (рис. 9.14)

Если золото тонко диспергировано в сульфидных минералах, и не извлекается на стадии цианидного выщелачивания, то перед цианированием флотационный концентрат подвергают окислительному обжигу при температуре 650-700⁰С, автоклавному выщелачиванию в кислоте или щелочном режиме, азотнокислотному окислительному разложению или бактериальному выщелачиванию.

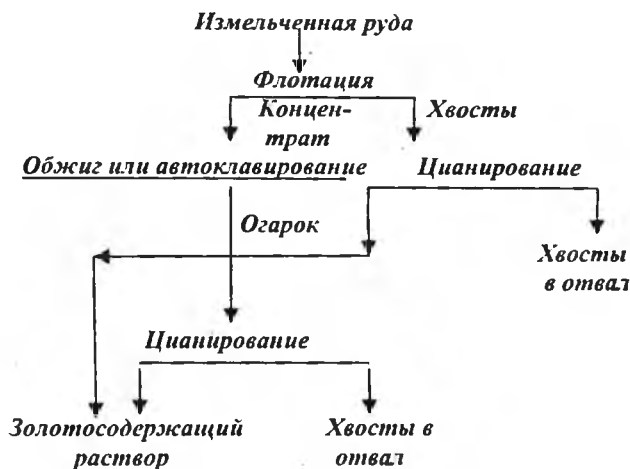
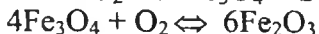


Рис.9.14 Принципиальная схема переработки золотопиритной руды с обогащением пиритов флотацией.

Б. Окислительный обжиг с последующим цианированием огарка. Окисление пирита начинается при обжиге при температуре 450-500⁰С. Процесс протекает с образованием в качестве промежуточного продукта пирротина, который окисляется до магнетита и далее до гематита:





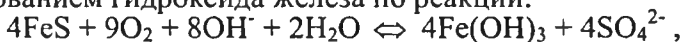
Практически установлено, что оптимальная температура обжига пирита колеблется в пределах 500-700°C.

Интенсивное окисление арсенопирита начинается примерно при 450°C и протекает с образованием в качестве промежуточных продуктов пирротина и магнетита:



В настоящее время обжиг флотационных пиритно-арсенопиритных концентратов применяют на многих золотоизвлекательных предприятиях. Как правило, исходные сульфидные концентраты содержат 18-25% серы, 5-10% мышьяка, 50-250 г/т золота.

В. Предварительное щелочное разложение сульфидных золотосодержащих концентратов. При аэрации в щелочном растворе сульфиды железа окисляются с образованием гидроксида железа по реакции:



которая в отличие от гидроксида двухвалентного железа не взаимодействует с цианидом.

Сульфиды сурьмы и мышьяка также хорошо разлагаются щелочью. Основным фактор, определяющий скорость перехода сурьмы и мышьяка в раствор – концентрация щелочи. На рис. 9.15. показано влияние щелочности на скорость разложения аурипигмента (As_2S_3).

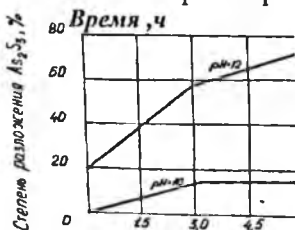
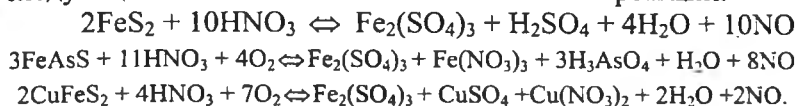


Рис.9.15. Зависимость степени разложения аурипигмента во времени при различной щелочности цианидного раствора.

Что касается пирита и арсенопирита, – наиболее распространенных минералов золотосодержащих руд, то они очень плохо разлагаются щелочью. Заметное

выщелачивание пирита раствором гидроокиси натрия достигается лишь при температуре 400°C [33, с. 137]. В этом случае в 2,5- молярном растворе гидроокиси натрия за 2ч в раствор извлекалось 94% серы, а остаток представлял собой коричневую массу, состоящую из окиси железа.

Г. Предварительное азотнокислородное разложение сульфидных концентратов [50]. Этот процесс, названный авторами кислотнo-кислородным выщелачиванием (ККВ), представляет собой химическое окисление сульфидов в водном растворе азотной кислоты. При этом протекают следующие окислительно-восстановительные реакции:



При этом азотистая кислота интенсивно поглощает кислород, тем самым регенерируя азотную кислоту. Связывание газообразного реагента создает разрежение в зоне реакции, что позволяет избежать газообразных выбросов из аппаратов. Азотнокислородное разложение сульфидов проводили при температуре 40-80°C, концентрации азотной кислоты 20-100 г/л и времени 2-6 ч. Кислород в реактор подавали в количестве, обеспечивающем разрежение 50-100 Па. В табл. 9.7. представлены результаты ККВ сульфидных золотосодержащих концентратов. Основная масса железа, мышьяка и цветных металлов в процессе гидрометаллургического окисления переходит в раствор, а благородные металлы концентрируются в твердом остатке (кеке).

Таблица 9.7.

Результаты кислотнo-кислородного выщелачивания концентратов

Тип концентрата	Состав концентрата, %				Извлечение в раствор, %			Выход твердого остатка, % (кека)
	Fe	S	As	Cu	Fe	As	Cu	
Пиритный	33,0	40,4	0,3	0,4	60,2	80,3	85,0	65,4
Пирито-преснопиритный	28,1	26,5	3,5	0,0	80,1	96,3	-	61,0
Пирито-халькопиритный	10,2	9,1	0,0	1,3	85,9	-	89,3	76,0

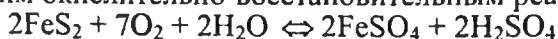
После предварительного азотнокислого разложения сульфидов проводили выщелачивание золота и серебра из кеков методом цианирования. При этом извлечение составило 93,6-94,8% золота и 86,4-90,4% серебра (табл. 9.8). Щелочная (известковая или известково-содовая) обработка для упорных сульфидных концентратов позволяет дополнительно извлечь в цианистый раствор 2-6% золота и 10-20% серебра. Известково-содовую обработку проводили в периодическом режиме при температуре 70°C, Ж:Т=2:1, времени 3 ч. Расход карбоната натрия и оксида кальция на данной операции составил 60 и 30 кг/т концентрата.

Таблица 9.8

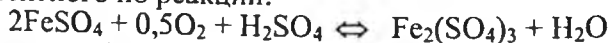
**Результаты по выщелачиванию золота и серебра
цианированием**

Тип концентрата	Содержание в исходном концентрате, г/т		Извлечение в цианистый раствор, %			
			Из исходных концентратов		Из кеков ККВ	
	Au	Ag	Au	Ag	Au	Ag
Пиритный	31,0	18,0	73,6	48,7	94,8	86,4
Пирито- арсенопиритный	55,3	43,0	84,1	37,7	93,6	89,3
Пирито- халькопиритный	76,3	42,0	88,3	50,5	94,5	90,4

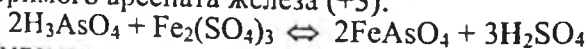
Д. Автоклавное выщелачивание сульфидных золотосодержащих концентратов может осуществляться как в кислой, так и в щелочной средах. При выщелачивании в кислой среде разрушение пирита и арсенопирита протекает по следующим окислительно-восстановительным реакциям:



Ионы двухвалентного железа окисляются кислородом до трехвалентного по реакции:



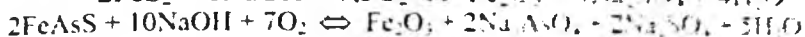
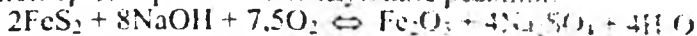
Перешедший в раствор мышьяк осаждается в виде малорастворимого арсената железа (+3):



Приемлемая степень окисления пирита и арсенопирита достигается за 2-4 ч при температуре 120-

180°C и давлении 0,2 – 1,0 МПа. Вскрытие из сульфидов золото полностью остается в осадке.

При выщелачивании пирита и арсенопирита в щелочной среде протекают следующие реакции:



В результате железо (вместе с золотом) остается в осадке, а сера и мышьяк переходят в раствор.

По сравнению с окислительным обжигом предварительное автоклавное выщелачивание обеспечивает более глубокое вскрытие золота из сульфидов. Это объясняется тем, что при автоклавном выщелачивании вскрываемое золото остается свободным, тогда как при окислительном обжиге оно частично покрывается пленками легкоплавких соединений. Поэтому извлечение золота при последующем цианировании автоклавных осадков выше (до 96-98%), чем при цианировании огарков.

Д. Бактериальное выщелачивание [45, 48] подобно предварительному окислительному выщелачиванию сульфидов заключается в окислении сульфидов бактериями. Приемлемая скорость окисления достигается за счет введения в пульпу микроорганизмов (бактерий), содержащих ферменты, являющиеся биокатализаторами окислительных процессов. В частности, это направление прорабатывается на месторождениях, отличающихся малыми значениями свободного золота и преобладанием золота, диспергированного в сульфидных минералах [49].

Комплексная переработка золотосодержащих руд. В рудах наряду с золотом часто присутствуют другие ценные компоненты, такие как медь, уран, вольфрам и другие.

Рассмотрим ставшую классической технологию комплексной переработки руд месторождения

Витватерсранд (ЮАР) ,содержащих помимо золота (10-30г/т) уран (0,024-0,03%). Рассматриваемое месторождение является крупнейшим в мире. Ширина рудоносного поля составляет 25-50км, иногда более 100км. Руды содержат в основном кварцевую гальку размером от 5 до 50 мм и слюдистые кварциты. Основные цементирующие материалы- кварц(70-80%), серицит, хлорит, пиррофиллит и сульфидные минералы(пирит, халькопирит). Уран в руде присутствует в виде тонкодисперсного уранинита UO_2 в прослойках углистого вещества. Золото в руде имеет крупность -0,1мм и хорошо освобождается при измельчении в мельницах до класса- 0,074мм (60-80%).

В цикле измельчения гравитационными методами улавливается до 40-70% золота. После измельчения и гравитационного обогащения руда направляется на цианирование, а хвосты гравитации- на ураново-сульфидную флотацию. Флотационное обогащение сульфидов ведут при $pH=6$, подачи ксантогенета 90г/т, дитиофосфата 10-15г/т и пенообразователя 10-20г/т. Потери золота с хвостами флотации составляют 0,19г/т. Уран извлекают из флотационного концентрата серноокислотным выщелачиванием в присутствии в качестве окислителя пиролюзита (см. главу I).

Осадок после выщелачивания урана представляет собой кондиционный пиритный концентрат, который после извлечения из него золота цианированием направляется на серноокислотное производство, где из него получают серную кислоту, используемую для выщелачивания урана. (рис. 9.16).

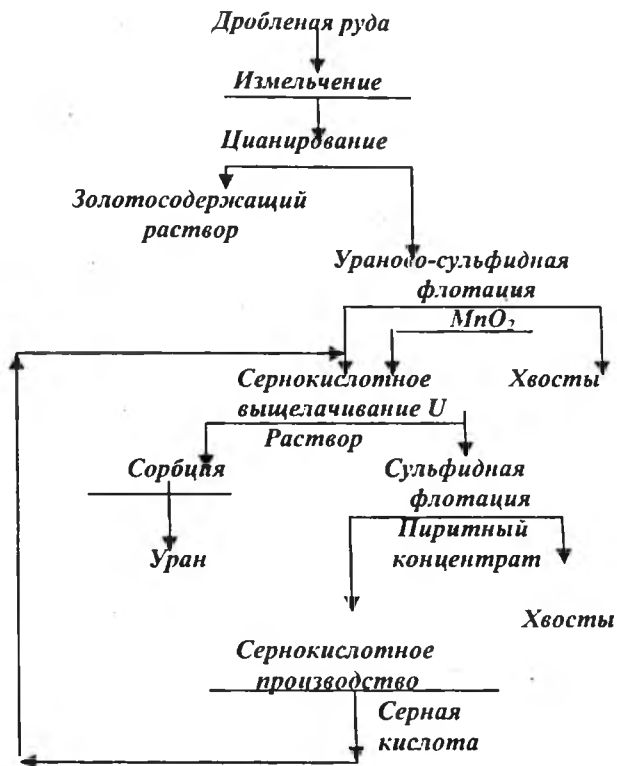


Рис. 9.16 Схема комплексной переработки золотоурановых руд

ГЛАВА X. АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

Реакторы с механическим перемешиванием (контактные чаны) – распространенный тип аппаратуры для выщелачивания металлов из руд, в том числе с применением окислительно-восстановительных процессов. Особенно эффективно применение этих реакторов, когда лимитирующей стадией процесса выщелачивания является **внешняя диффузия**. Для внешней диффузии определяющим признаком является зависимость скорости выщелачивания от скорости движения жидкости, содержащей окислитель или восстановитель, относительно поверхности выщелачиваемого материала. Закономерность процесса выщелачивания в этом случае выражается первым законом Фика:

$$j = D(C_0 - C_1) / \delta, \text{ где} \quad (10.1)$$

j – поток диффузии реагента через слой раствора, примыкающего к твердой фазе (внешний диффузионный слой);

D – коэффициент диффузии реагента в растворе;

δ – толщина эффективного диффузионного слоя;

$(C_0 - C_1)$ – градиент концентрации выщелачивающего реагента.

Увеличение относительной скорости жидкости с растворенной в ней окислителем или восстановителем приводит к уменьшению толщины эффективного диффузионного слоя и, следовательно, к увеличению скорости выщелачивания.

Схема реактора с механическим перемешиванием представлена на рис. 10.1.

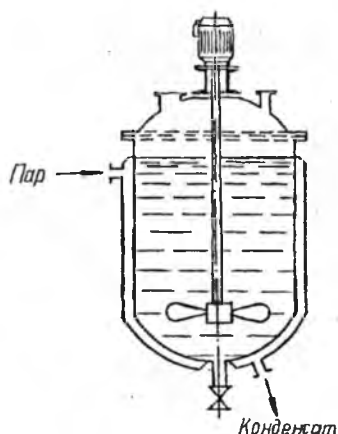


Рис. 10.1. Схема реактора с механическим перемешиванием.

Реактор представляет собой аппарат цилиндрической формы с коническим или полукруглым дном. Изготавливаются реакторы из обычной или нержавеющей стали, иногда из дерева (на некоторых американских заводах) [60]. В случае необходимости аппараты гуммируются, футеруются диабазовой плиткой или кислотоупорным кирпичом. Для нагревания пульпы реактор может быть снабжен внешним теплообменником. Часто с целью нагревания пульпы в реактор подается острый пар. Реактор снабжен несколькими отверстиями. Верхние отверстия служат для подачи исходной пульпы, реагента для выщелачивания, окислителя или восстановителя. Через нижние отверстия осуществляют слив или перелив пульпы в последующий реактор. На рис. 10.2 показаны различные способы соединения реакторов с мешалками в батареи (каскады).

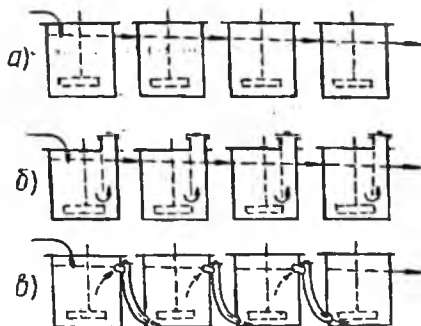


Рис. 10.2 Способы соединения реакторов с мешалками в батарее (каскады).

- (а)-соединение реакторов с верхним перетоком пульпы;
- (б)- соединение реакторов с нижним перетоком пульпы;
- (в)- соединение реакторов наружными Г-образными формами перетоков пульпы.

При верхних перетоках (рис.10.2,а) увеличивается вероятность проскока непрореагировавших частиц сырья. Этого можно избежать устройством в аппаратах карманов с нижним перетоком для пульпы (рис.10.2,б). В результате этого пульпа до перетока в следующий аппарат направляется с поверхности в нижнюю часть реактора, что увеличивает продолжительность пребывания частиц в реакционной системе. Однако, вследствие того, что пульпа в кармане не перемешивается, в нижней его части происходит осаждение частиц и их затвердевание. В выносных (наружных) перетоках Г-образной формы направление течения пульпы совпадает с направлением силы тяжести (рис.10.2, в), что уменьшает возможность осаждения в перетоке твердых частиц.

Для перемешивания пульпы в реакторе применяют мешалки, конструкции которых приведены на рис.10.3,10.4,10.5. Выбор типа мешалки осуществляют исходя из вязкости пульпы и ее объема (рис. 10.6) [61, с. 51]. Мешалку укрепляют на валу. Приводом вала служит электродвигатель, который монтируется на ферме или на двух швеллерах на крышке реактора. Техническая

характеристика реакторов с механическим перемешиванием приведена в табл. 10.1. [4, с. 124].

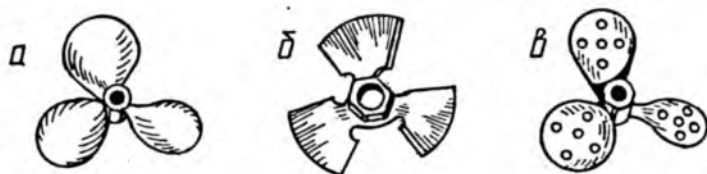


Рис.10.3. Конфигурации пропеллерных мешалок:

- а) стандартное решение;
- б) альтернативное решение;
- в) пропеллер с отверстиями в лопастях.

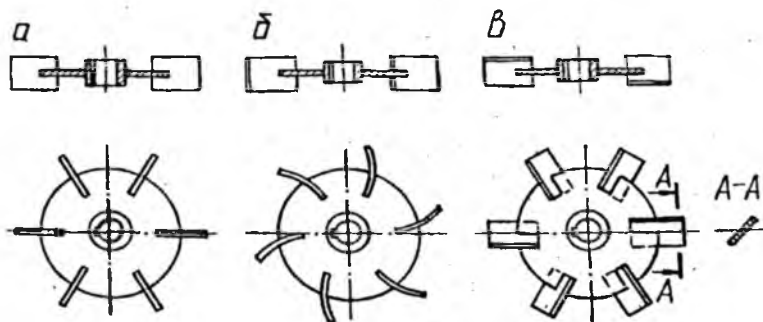


Рис.10.4. Типы турбинных открытых мешалок:

- а) с прямыми лопатками;
- б) с загнутыми лопатками;
- в) с наклонными лопатками.

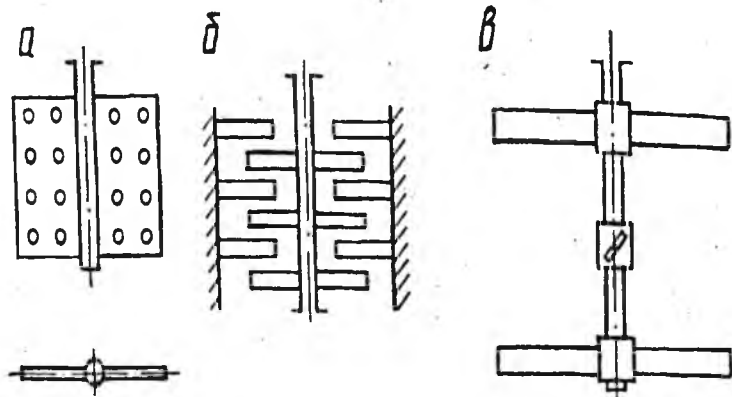


Рис.10.5. Типы лопастных мешалок:

- а) мешалка с высокими лопастями;
- б) мешалка с несколькими лопастями на одном валу в реакторе с радиальными отражательными перегородками;
- в) мешалка со скрещенными лопастями.

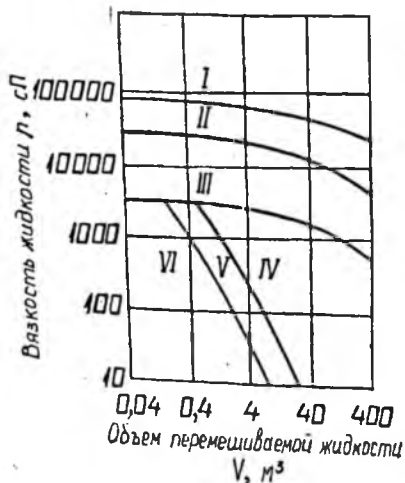


Рис.10.6 График, иллюстрирующий выбор пропеллерных, турбинных и лопастных мешалок.

- I —лопастная модифицированная мешалка;
- II- лопастная мешалка;
- III- турбинная мешалка;
- IV- пропеллерная мешалка, 420 об/мин;
- V — пропеллерная мешалка, 1150об/мин;
- VI- пропеллерная мешалка, 1750об/мин

Таблица 10.1.

Техническая характеристика реакторов с механическим перемешиванием

Внутренние размеры, мм		Рабочий объем, м ³	Потребляемая мощность, кВт	Скорость вращения мешалки, об/мин
диаметр	высота			
1000	1000	0,58	1,0	530
1200	1200	1,06	1,7	365
1500	1500	2,19	2,8	320
2000	2000	5,46	4,5	230
2500	2500	11,00	4,5	230
3000	3000	19,40	7,0	170
3500	3500	31,20	7,0	170
4000	4000	46,60	10,0	145

Следующим шагом в разработке реакторов с механическим перемешиванием является создание мощных однобаковых многомешальных аппаратов. Однобаковые многомешальные реакторы бывают различной конструкции и объема, с различными мешалками, а также с перегородками, разделяющими аппараты на 4-10 секций [63]. Несекционные реакторы имеют объем не более 100 м³. Пропеллерные мешалки обеспечивают местную, а лопастные и турбинные — интенсивную замкнутую циркуляцию во всем объеме пульпы. Простейший однобаковый реактор — несекционированный аппарат с четырьмя пропеллерными мешалками, расположенными в диффузорах (рис. 10.7,а). Секционированные цилиндрические реакторы обычно разделяются перегородками на четыре секции с нижними и верхними перетоками для пульпы. Исходные реагенты подают в первую секцию сверху; во вторую секцию пульпа переходит по нижнему перетоку и т.д. Из последней секции пульпу отводят через верхний переток погружным насосом на циркуляцию и фильтрацию.

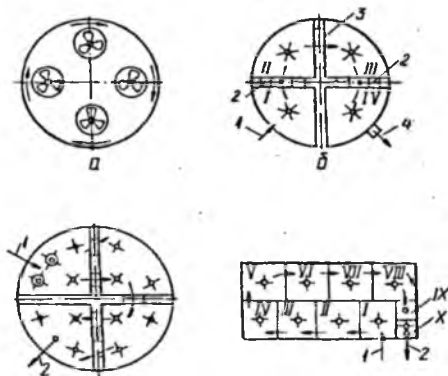


Рис.10.7 Однобаковые многомешальные экстракторы:

- а) цилиндрический экстрактор с 4-мя пропеллерными мешалками в диффузорах;
- б) цилиндрический экстрактор с 4-мя секциями;
- в) цилиндрический 4-х секционный экстрактор с рабочим объемом 440 м^3 (1-подача руды, 2-отвод пульпы);
- г) прямоугольный 10-ти секционный экстрактор с рабочим объемом 730 м^3 .

В перегородке, разделяющей первую и четвертую секции, перетока нет. Если в каждой секции установлена одна мешалка (рис. 10.7,б), то объем и производительность секционированного реактора почти такие же, как несекционированного, вследствие ограниченности зоны действия мешалок. Увеличить емкость цилиндрического секционированного аппарата до $400\text{--}500\text{ м}^3$ можно, расположив в каждой секции по 3-4 мешалки (рис. 10.7,в). Прямоугольный секционированный реактор с 8 основными и 2 вспомогательными секциями имеет рабочую емкость 720 м^3 (рис.10.7,г). В перегородках, разделяющих отдельные секции, расположены чередующиеся нижние и верхние перетоки, так что пульпа совершает зигзагообразный путь. Сырье, реагенты, раствор разбавления и циркулирующую пульпу подают в первую секцию. Из двух последних вспомогательных секций отводят полученную пульпу на рециркуляцию и на фильтрацию.

В заключении раздела приведем несколько примеров использования реакторов с механическим перемешиванием для окислительно-восстановительных процессов выщелачивания металлов из руд.

На американском заводе «Керр-Мак-Ги» выщелачивание урана производят в 14 стальных гуммированных чанах диаметром 4 м и высотой 4,2 м, оборудованных мешалками турбинного типа и установленных по самотечной схеме. Окислитель – хлорат натрия, продолжительность выщелачивания 4 ч, температура 80°C , $\text{pH} = 0,8-1$, ОВП = 430-440 мВ [60, с. 45-46].

На гидрометаллургическом заводе Целинного ГХК (Казахстан) производили выщелачивание урана из низкосортных фосфоритов в однобаковом (400 м³) четырехсекционном реакторе. В каждой секции было установлено по 3 мешалки. Пульпа из четвертой секции погружным насосом перекачивалась на циркуляцию и фильтрацию. Режим выщелачивания: Т:Ж=1:2,5, температура $80-85^{\circ}\text{C}$, время 5-6 ч, циркуляционная нагрузка 500%, концентрация свободной серной кислоты 40-60 г/л. В качестве окислителя вначале использовали пиролюзит в сочетании с ионами железа (+3), затем – только ионы трехвалентного железа [65].

На заводе «Сплит-Рок» выщелачивание осуществляют в цепочке из 11 деревянных чанов, каждый из которых оборудован четырехлопастной мешалкой. Диаметр первых 9 чанов 4,8 м, последних двух – 6 м, высота всех чанов 4,8 м. Кислота и пар подаются в первые три чана, окислитель – пиролюзит – в третий чан. Продолжительность выщелачивания 14 ч, ОВП = 500 мВ, $\text{pH} = 1,1-1,3$. При исходном содержании урана 0,2% извлечение его в раствор составляет 94%, расход серной кислоты 31 кг/т, пиролюзита 3,6 кг/т руды [60, с. 104].

Окислительное выщелачивание сульфидных золотосодержащих концентратов азотной кислотой проводили на опытном заводе Иргиредмета (Россия). Выщелачивание проводили в каскаде из 4 титановых реакторов, снабженных роторными мешалками. Режим

выщелачивания: температура $40-80^{\circ}\text{C}$, концентрация азотной кислоты $20-100\text{ г/л}$, время $2-6\text{ ч}$ [50].

Реактор с механическим перемешиванием используют на ГМЗ-1 Навоийского ГМК (Узбекистан) для сернокислотного выщелачивания железа из промпродуктов. Объем реактора составляет $1,95\text{ м}^3$, внутренний диаметр $1,23\text{ м}$, диаметр турбинной мешалки $0,4\text{ м}$, скорость вращения 300 об/мин . Выщелачивание ведут в периодическом режиме, при температуре $80-85^{\circ}\text{C}$, исходной концентрации кислоты $200-250\text{ г/л}$, $T:Ж=1:5$ [41].

Реакторы с воздушным перемешиванием (пачуки)

— также весьма распространенная аппаратура для выщелачивания металлов из руд. Применение этих аппаратов, также как и реакторов с мешалками, эффективно тогда, когда лимитирующей стадией процесса выщелачивания является внешняя диффузия. При этом в пачуках лучше, чем в других аппаратах поддерживается взвешенное состояние твердых частиц, следовательно, создается наибольшая поверхность соприкосновения фаз.

Промышленная практика показала, что при выщелачивании металлов из руд перемешивание пульпы с помощью воздуха обходится дешевле, чем механическое перемешивание [4, с. 124]. Кроме того, пачуки проще в изготовлении и обслуживании. Особенно эффективно использование пачуков в окислительно-восстановительных процессах выщелачивания, так как воздух обеспечивает не только перемешивание пульпы, но и играет роль окислителя. Для выщелачивания густых и вязких пульп преимущество пачука становится еще более очевидным.

Поэтому пачуки нашли широкое применение в промышленной практике выщелачивания металлов (в частности, золота и урана) из вязких и густых пульп совместно с сорбцией металлов, т.н. сорбционное выщелачивание.

Пачук представляет собой цилиндрический аппарат с коническим дном (рис. 10.8 и рис. 10.9). Конусная форма дна ($45-60^{\circ}$) обеспечивает скольжение твердых частиц по стенкам аппарата и исключает забивание его песковой фракцией пульпы.

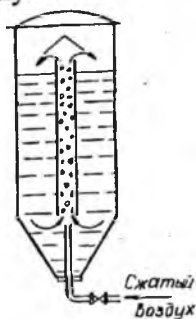


Рис.10.8. Схема пачука.

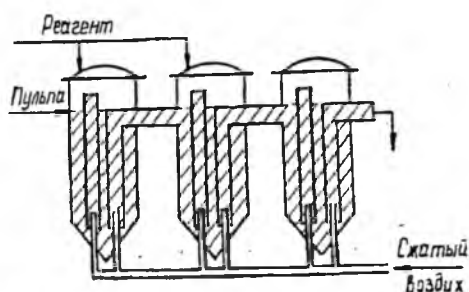


Рис.10.9. Каскад выщелачивания из 3-х пачуков.

Высота пачуков, как правило, в 2-3 раза превышает их диаметр. В центре пачука укрепляется аэролифтная труба (циркулятор), диаметр которой в 5-10 раз меньше диаметра аппарата. Верхний конец циркулятора находится на уровне зеркала пульпы. Нижний конец аэролифтной трубы на 0,2-0,5 м не доходит до дна аппарата. Снизу в аэролифтную трубу подается сжатый воздух, который интенсивно перемешивает пульпу и аэрирует ее. Плотность образующейся в аэролифтной трубе пульпо-воздушной смеси значительно меньше плотности исходной, неаэрированной пульпы, поэтому пульпо-воздушная смесь устремляется вверх и свободно перетекает через верхний конец трубы в аппарат. При необходимости над циркулятором укрепляют защитный козырек. Так как диаметр пачука сравнительно невелик, то восходящие потоки пульпы обуславливают хорошее перемешивание

всего содержимого аппарата. Техническая характеристика пачуков приведена в табл. 10.2 [62, с.35].

Таблица 10.2.

Техническая характеристика пачуков

Основные внутренние размеры, мм		Рабочий объем, м ³	Диаметр циркулятора, мм	Расход воздуха на 1 м ³ пульпы (м ³ /мин)	Давление воздуха, МПа
Диаметр	Высота				
4600	11300	120	450	0,020	0,30
5500	13700	200	450	0,020	0,30
6900	15300	380	450	0,020	0,30
6850	13700	300	-	0,015	0,25
10000	14600	600	-	0,015	0,25

Приведенные ниже примеры убедительно доказывают высокие технологические возможности пачуков для выщелачивания металлов из руд.

На трех гидрометаллургических заводах Навоийского ГМК (Узбекистан) пачуки используют для цианидного сорбционного выщелачивания золота [44,45.] Специалистами предприятия много сделано для практического усовершенствования работы пачуков. Так, на ГМЗ-2 усовершенствовали дренажную головку пачука, системы отмывки и отделения смолы от щепы, вибрационные грохота заменили на барабанные, установили смолотовушки. Изучение кинетики цианидного выщелачивания золота с использованием в качестве окислителя кислорода воздуха показало, что золото в достаточной степени растворяется в первых трех пачуках цианирования из установленных шести. Было принято решение вывести из процесса 16 пачуков, из которых без особых затрат была смонтирована полная технологическая цепочка [46,с.19].

На ГМЗ-1 НГМК пачуки с успехом использовали для сернокислотного выщелачивания урана с использованием в качестве окислителя гетит-пиролузитовой руды [44. с.4-5]

На американском заводе фирмы «Коммонуэлс Эдисон» пачуки используют для карбонатного выще-

лачивания урана из хвостов флотации. Исходная пульпа с содержанием твердого 45-50% подается на выщелачивание в каскад из 10 пачуков. Продолжительность выщелачивания в пачуках составляет 96ч. Плотность пульпы не более 58% твердого, температура 80° С, окислитель- кислород воздуха, расход соды 36кг/т руды [60, с.118-119].

Реакторы с пневмомеханическим перемешиванием объединяют в своей конструкции перемешивание пульпы одновременно мешалками и воздухом. Отметим, что для перемешивания системы твердое - жидкость-газ лучше использовать турбинные мешалки, так как они лучше исполняют свою роль при больших потоках газа [61, с.328-332]. При этом, наиболее интенсивное разрушение пузырьков газа происходит на концах лопаток, т.е. в зоне наибольшей турбулентности жидкости. Для хорошего перемешивания жидкости и газа иногда устанавливают отражательные перегородки. Они могут быть закреплены на стенке сосуда или на некотором расстоянии от нее.

Определенный практический интерес представляет диспергатор Вогельбуша. Такой аппарат эффективен для перемешивания пульпы с газом [64]. Отличительной его особенностью является то, что мешалка имеет две полые сужающиеся к краю лопатки с отверстиями в верхней части около острых краев. Газ поступает через вал и отверстия в полых лопатках, раздрабиваясь на мельчайшие пузырьки при вращении мешалки. Вращение мешалки осуществляется в сторону ее острых краёв.

Типичная конструкция реактора с мешалкой, предназначенного для работы в системе твердое-жидкость-газ, представлена на рис.10.10, а на рис. 10.11 представлен

аппарат с мешалкой для контактирования газа в системе твердое-жидкое с циркуляцией.

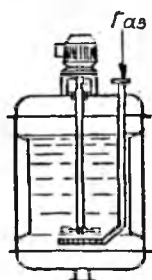


Рис.10.10. Реактор с мешалкой для контактирования пульпы с газом

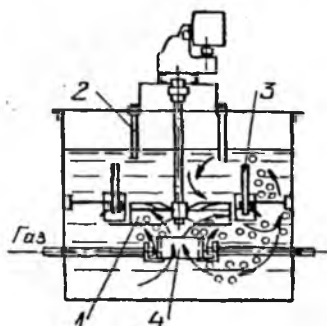


Рис.10.11. Реактор с мешалкой для контактирования газа с жидкостью или пульпой
1-мешалка; 2-поддерживающие стержни; 3-неподвижное кольцо; 4-диффузор (циркуляционная труба)

В этом аппарате газ подводится в виде больших пузырей под мешалку с помощью двух труб. Эти пузыри дробятся в пределах мешалки и при проходе через лопатки направляющего аппарата. Под мешалкой расположена короткая циркуляционная труба, повышающая интенсивность циркуляции жидкости в нижней части аппарата. Лопатки мешалки наклонены назад относительно направления вращения. Жидкость под мешалкой также подвергается медленному перемешиванию благодаря дополнительным лопаткам небольшой ширины.

Рассмотрим несколько примеров промышленного использования реакторов с пневмомеханическим перемешиванием. Реакторы, изображенные на рис.10.10, используются в диотонатном процессе восстановительного выщелачивания марганца из пиролюзитовых шламов [15, с.140] на ПО "Орджоникидзе-марганец". В каскад из шести

реакторов, снабженных турбинными мешалками, подают сернистый газ через перфорированные трубы, укрепленные под мешалками. Сернистый газ получают сжиганием комковой серы во вращающейся печи. Суммарная продолжительность выщелачивания 1ч, температура 30-35⁰С, Т: Ж= 1:3.

Примером эффективного использования реакторов с пневмомеханическим перемешиванием может служить опыт уранового завода «Биверлодж» (Канада) [60,с.116]. На этом заводе пачуки высотой 15м, диаметром 5,5м и углом конусности нижней части 60⁰ были переоборудованы. Реконструкция коснулась главным образом системы перемешивания пульпы (рис.10.12).

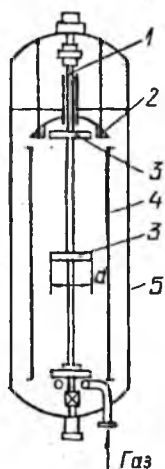


Рис. 10.12. Усовершенствованная конструкция пачука с пневмомеханическим перемешиванием пульпы.

- 1-вал с пропеллерными мешалками;
- 2-отражательная перегородка;
- 3-пропеллерные мешалки;
- 4-циркуляционная труба;
- 5-корпус.

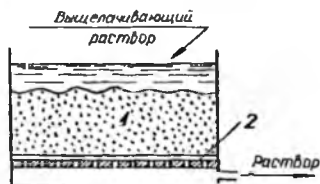
Ранес перемешивание осуществлялось с помощью аэролифтных труб диаметром 400мм, проходивших через середину пачуков. Вместо них были установлены трубы диаметром 635мм, в которых установлены мешалки пропеллерного типа диаметром 558мм. Мешалки приводятся в действие двигателем мощностью 11кВт, смонтированным на верху пачука.. Благодаря такому переоборудованию обеспечивается более быстрое и

тщательное перемешивание пульпы с кислородом и , как следствие, более высокое извлечение урана.. Недостатком является быстрый износ пропеллерных мешалок. Проводятся эксперименты с керамическими и резиновыми мешалками.

Аппараты-перколяторы - представляют собой чаны, в нижней части которых установлено ложное днище (рис.10.13)

Рис.10.13. Схема аппарата для перколяции.

- 1-выщелачиваемый материал (руда);
- 2-ложное днище.



Ложное днище покрывают фильтровальной тканью или сеткой. Поверх ткани укладывается решетка из деревянных планок. Высота перколяторов ограничивается скоростью просачивания, обычно она составляет 2,5 – 3,5 м, диаметр чанов в 2-3 раза больше высоты. Выщелачивание производится просачиванием растворителя через слой рудного материала. Перколяторы бывают деревянные, бетонные или стальные, футерованные кислотоупорным материалом.

Примером выщелачивания руды в перколяторах служит аппаратурная схема завода «Ранстад» (Швеция) [60,с. 76-77]. Перколяционному выщелачиванию подвергают битуминозные сланцы с содержанием урана 0,03%. Выщелачивание ведут в семи перколяторах, вмещающих по 15400 т руды каждый, и установленных последовательно. Размер каждого перколятора 60х45м, эффективная высота 5м. Длина всего отделения выщелачивания составляет 500м. Перколяторы установлены под открытым небом, причем их верхние части находятся на уровне поверхности земли, и оборудованы крышками на рельсовом ходу для снижения тепловых потерь.

Перколяционное выщелачивание осуществляют в противоточном режиме, время выщелачивания 6сут, температура 60°C , окислитель- кислород воздуха, расход серной кислоты 60кг/т сланца, извлечение урана составляет 79%.

Перколяторы очень удобно использовать для окисления растворов перед подачей их на кучное или подземное выщелачивание. С этой целью в перколятор загружают пиролюзит или гетит-пиролюзитовую руду определенной крупности. Через слой окислителя пропускают серноокислый оборотный раствор, содержащий ионы двух- и трехвалентного железа. Скорость пропускания раствора регулируют таким образом, чтобы на выходе из колонки иметь заданное значение ОВП и необходимое отношение $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$. Подробно механизм окисления и практическое применение способа описаны в главе II.

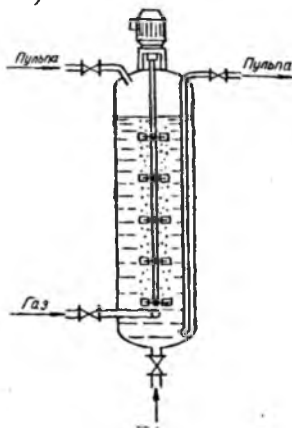
Перечисленные аппараты для выщелачивания работают при атмосферном давлении, что ограничивает возможность увеличения скорости выщелачивания путем повышения температуры и давления газообразного реагента. Поэтому в настоящее время широкое распространение получили автоклавы - герметические сосуды, работающие под давлением. Можно выделить две группы автоклавных процессов. Первая группа- это процессы, в которых не участвуют газообразные реагенты, и назначение автоклава состоит в том, чтобы обеспечить возможность проведения выщелачивания при температуре выше 100°C . К таким процессам относятся выщелачивание глинозема по способу Байера или разложение шеелитовых концентратов раствором соды.

Ко второй группе автоклавных процессов относятся окислительно-восстановительные процессы выщелачивания, протекающие с участием газообразных реагентов (окислителей или восстановителей).

Типичные конструкции автоклавов приведены на рис.10.14 и 10.15. Автоклавы вертикального типа со сферическим днищем снабжены несколькими механическими мешалками, укрепленными на одном валу.

Обогрев пульпы может производиться либо с помощью змеевика, либо острым паром (рис.10.14).

Рис. 10.14. Схема вертикального автоклава с обогревом пульпы острым паром.



Аппарат снабжен патрубком для ввода сжатого газа. Вертикальный автоклав объемом 36 м^3 имеет диаметр 3,5м и высоту 3,6м.

Горизонтальный автоклав (рис.10.15) разделен перегородками на несколько секций, в каждую из которых помещена мешалка.

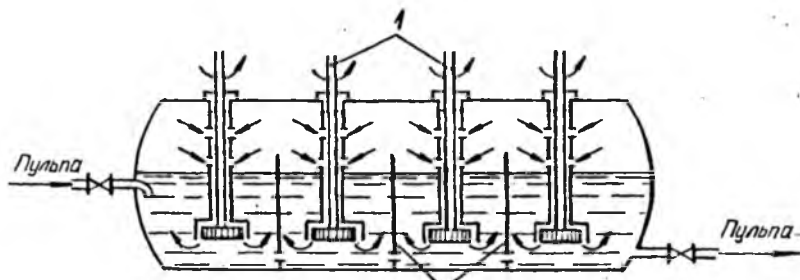


Рис. 10.15. Горизонтальный многокамерный автоклав.
1-перемешивающее устройство; 2-перегородка

Автоклав объемом 36 м^3 имеет диаметр 2,43м и длину 7,6м. Перемешивание пульпы в автоклавах производится

газом и мешалками, которые обеспечивают интенсивную аэрацию пульпы.

Приведем несколько примеров промышленного использования окислительно-восстановительного выщелачивания металлов из руд в автоклавах.

На Норильском ГМК (Россия) проводят окислительное автоклавное выщелачивание пирротинового концентрата (FeS) кислородом с целью получения элементарной серы и вскрытия сырья, содержащего медь и никель для дальнейшей переработки. Для выщелачивания используют медно-никелевые пирротиновые концентраты состава, %: 2,1-3,1 никеля, 0,47-0,86 меди, 46,3-53,0 железа и 25,1-33,1 сульфидной серы. Водную пульпу концентрата подвергают автоклавному выщелачиванию в режиме: $T : \text{Ж} = 1:1,5$, температура 110°C , окислитель - кислород, общее давление 1,5 МПа (15 атм), крупность помола — 44 мкм, продолжительность 3,3-5,0 ч. В результате получают гранулированную элементарную серу с извлечением 50% и концентрат, содержащий, %: 8,5-10 никеля, 2,0-3,8 меди, 31,2-36,4 железа и 5 серы [67].

На заводе «Юнайтед Ньюклар-Хоумстейк партнерз» (США), производительностью 3500 т руды/сут, производят содовое автоклавное выщелачивание урана. Основные урановые минералы - коффинит, уранинит, туямунит и карнотит. Среднее содержание урана в руде 0,17%. Пульпа измельченной руды с содержанием твердого 52-54% подается на выщелачивание в вертикальные автоклавы при 0,45 МПа (4,5 атм.) и 93°C . Автоклавы (диаметр 3,6 м и высота 4,8 м) установлены в две нитки по четыре аппарата в каждой и оборудованы мешалками турбинного типа и двумя импеллерами, установленными на валу. Воздух для окисления поступает через диффузоры в днище каждого автоклава. Продолжительность выщелачивания составляет 4,5 ч. Пульпа через автоклавы перемещается самотеком, так как аппараты установлены с разницей в уровне 150 мм. Первый автоклав в каждой цепочке оборудован паровым змеевиком. Регулирование давления обеспечивается автоматическим выпускным воздушным клапаном на

распределительном патрубке, соединенном с каждым автоклавом. Расход сжатого воздуха составляет 9,8-12,6 м³/мин/т руды. Из последних автоклавов пульпа автоматически выпускается в промежуточные чаны и затем пропускается через теплообменники для утилизации тепла [60, с.122-123].

Устройства для введения газообразных окислителей при подземном выщелачивании металлов
[43, с. 65-110].

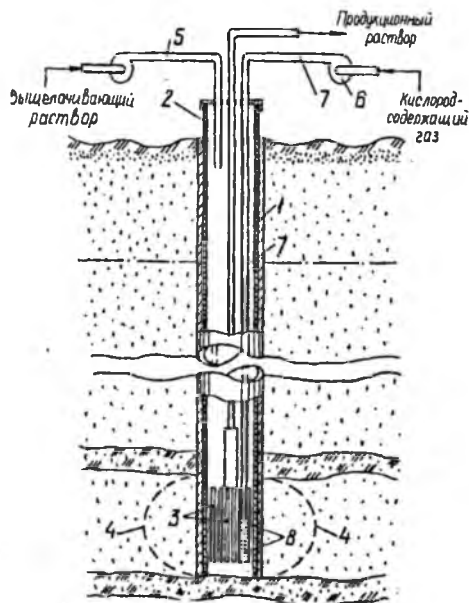


Рис.10.16.

Устройство для введения газообразного окислителя в пласт при ПВ металлов.

- 1-скважина;
- 2.-обсадная труба;
- 3-фильтр;
- 4-рудное тело;
- 5-линия для подачи раствора;
- 6-компрессор;
- 7- линия для подачи газа;
- 8- диспергатор.

На рис. 10.16 показано одно из таких устройств. В скважину (1) устанавливается обсадная труба (2). Фильтр (3) устанавливается в нижней части обсадной трубы в интервале рудного тела(4). Выщелачивающий раствор подается по линии(5), а газообразный окислитель нагнетается в рудное тело с помощью компрессора (6) по линии (7) через диспергатор (8)

Библиографический список

1. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. М., Мир, 1979, с.337-340.
2. Крешков А.П. Основы аналитической химии. М., Химия, 1970, т.1, с. 96-103.
3. Некрасов Б.В. Основы общей химии. М., Химия, 1973, т.1, с.293.
4. Галкин Н.П., Судариков Б.Н., Верятин У.Д., Шишков Ю.Д., Майоров А.А. Технология урана. М, Атомиздат, 1964, с.58-59.
5. Громов Б.В. Введение в химическую технологию урана. М., Атомиздат, 1978, с.86.
6. Litz M. In-situ U-mining with O₂. "Mining Engeniring", 1982, v.32, №1, p.52-56.
7. Герасимов Я.И., Крестовников: Л.М., Шахов А.С. Химическая термодинамика в цветной металлургии. М., Металлургиздат, 1963.
8. Геология и полезные ископаемые Республики Узбекистан. Под ред. Шаекубова Т.Ш. Ташкент, " Университет", 1998, с.555.
9. Десига М.А., Магно П. Доклад. Использование медноаммиачного комплекса в качестве окислителя при карбонатном выщелачивании урановых руд. В кн. Технология атомного сырья. Под ред. А.П. Зефинова. М., 1959, т.7 с. 38-45.
10. Позин М.Е. Технология минеральных солей. Л., Химия, 1974, т.1, с. 676-679.
11. Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Белявская Л.В. Теория гидрометаллургических процессов. М., Металлургия, 1983, с.151-154.
12. Снуриков А.П., Ларин В.Ф. Исследования в области химии и технологии минеральных солей и окислов. М., Наука, 1965, с. 161.
13. Соболев С.И., Горячкин В.И., Нелень И.М. Металлургия цветных металлов. Научн. Труд. Гинцветмета. М., Металлургия, 1969, №29, с.137-146.
14. Доброхотов Г.Н., Майорова Е.В. ЖПХ, 1963, т.36, №8, с.1702-1709.

15. Масленицкий Н.М., Беликов В.В. Химические процессы в технологии переработки труднообогатимых руд. М., Недра, 1986, с.87-89.
16. Зеликман А.Н. Молибден. М., Metallurgy, 1970.
17. Зеликман А.Н., Мейерсон Г.А. Metallurgy редких металлов. М., Metallurgy, 1973,
18. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Т.3. Под ред. Большакова К.А. М., Высшая школа, 1969.
19. Иорданов Х., Зеликман А.Н. Химия и индустрия (болг.). 1961, №6, с.171-174.
20. Косовер В.М., Грейвер Т.Н. Сульфатизация в технологических процессах цветной металлургии. М., ЦНИИЦветметинформация, 1984.
21. Снурников А.П., Ларин В.Ф. Исследования в области химии и технологии минеральных солей и окислов. М., Наука, 1965, с.97.
22. Хабаши Ф. Основы прикладной металлургии. М., Metallurgy, 1975, т.2, с.47-48.
23. Каминский В.С., Лейтке С.Я. Химическая промышленность, 1960, №2, с.138.
24. Ichikuni M." Surla Dissolution des Minclais Sulfures en Divers Mileux", v.2, Bull. Chem. Soc.(Japan), 33, 1052-1057, 1960.
25. Habashi F." Kinetic and Mechanism of Gold and Silver dissolution in syanide solution", Montana, Bur. Mines. Geology, Butte, Bulleton, 1967, №59.
26. Deitz G.A., Halpern J. J.Metals, 1953, №5, p.1109-1116.
27. Thompson P.E. – Trans. Electrochem. Soc., 1947, V.91, p.41-47.
28. Плаксин И.Н., Кожухова М.А. Растворение золота и серебра в растворах тиомочевины.- В кн. Metallurgy и технология цветных металлов. М., Metallurgizdat, 1960, с.107-119.
29. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М., Химия, 1989, с.69-82
30. Справочник химика, т.3, М., Госхимиздат, 1952.
31. Gzamanske G.K. Economic Geology, 1959, v.54, p.57-63.
32. Pray H.A. Ind. Engeng. Chem., 1952, v. 44, p.1146-1151.
33. Масленицкий И.Н., Доливо-Добровольский В.В., Доброхотов Г.Н. Автоклавные процессы в цветной металлургии. М., Metallurgy, 1969, с.212-219.

34. Herring A.P., Ravitz S.F. Trans. Soc. Mining Eng. AIME, 1965, v.232, №3, p.191
35. Масленицкий И.Н., Чугаев Л.В. и др. Металлургия благородных металлов. М., Металлургия, 1987, с.87.
36. Mac- Kay T., Wadsworth M. Trans. AIME, 1958, v. 218, p.597.
37. Каневский Е.А., Пчелкин В.А. Энергия активации растворения двуокиси урана в сернокислой среде с участием двуокиси марганца.- Атомная энергия, 1961, №6, с.549-550.
38. Печерская А.Г., Гедзь Н.М. Переработка бедных марганцевых руд и шламов при помощи отработанных травильных растворов.- Горный журнал, 1965, №6, с.64-65.
39. Несмеянова Г.М., Викулов А.И. О механизме окисления Fe+2 пиролюзитом в гидрометаллургии урана. Журнал прикладной химии, 1962, т.35, №5, с.989-994.
40. Толстов Е.А. Физико-химические технологии освоения месторождений урана и золота в Кызылкумском регионе. М., Издательство Московского государственного горного университета. 1999, с.95-96.
41. Петухов О.Ф., Михин О.А., Латышев В.Е., Лильбок Л.А. и др. Способ получения железного купороса. Патент РУз по заявке № IDP 0580, от 13.07.2001, Официальный бюлл. изобретений РУз, 2002г.
42. Калабадзе В.М. Журнал прикладной химии. 1951, т.24, №3, с.252 и №7, с.681.
43. Садыков Р.Х. Подземное выщелачивание урана за рубежом. Растворители и окислители при ПВ урана и средства подачи газообразных реагентов в пласт. (Обзор). М., ЦНИИиТЭИ по атомной науке и технике, 1986, №79(330), с 36-45.
44. Кучерский Н.И. Гидрометаллургическое производство. НГМК - Цветные металлы, 1999, №7, с.3-8
45. Толстов Е.А., Михин О.А. Пути повышения производительности золотоизвлекательных комплексов. НГМК., - Цветные металлы, 1999, №7, с.8
46. Степура В.Н. Гидрометаллургический завод №2 – вчера, сегодня, завтра. - Цветные металлы, 1999, №7, с.15-21.
47. Тедеев В.М., Толстов Е.А., Кустова Л.А. Переработка золотосодержащих углеродистых руд карьера Мурунтау методом кучного выщелачивания. – Цветные металлы, 1999, №7, с.56-58.

48. Борминский О.И., Куканова С.И., Латышев В.Е., Лильбок Л.А. Микробиологическая технология переработки золотосодержащих продуктов. – Цветные металлы, 1999, №7, с.58-59.
49. Кучерский Н.И. Зарафшан: Новая горнорудная цивилизация. – Металлы Евразии, 1999, №3, с.83.
50. Горбунов П.Д., Емельянов Ю.Е., Карпухин А.И. Выщелачивание сульфидных золотосодержащих концентратов. – Цветные металлы, 1993, №4, с. 7-8.
51. Новик-Качан В.П., Губкин Н.В., Десятников Д.Т., Челноков Н.И. Добыча металлов способом выщелачивания. М., ЦНИИиТЭО цветмет, 1970, с.8-9.
52. Бубнов В.К., Капканщиков А.М., Голдырев С.А., Кулагин А.М. и др. Извлечение металлов из замогизинированной руды в блоках подземного и штабелях кучного выщелачивания. Целиноград, 1992, с.93-95.
53. Лодейщиков В.В., Панченко А.Ф. Биогидрометаллургическая переработка упорных золото- и серебросодержащих руд. – Цветные металлы, 1993, №4, с.4-7.
54. Соболев С.И., Тимошенко Э.М. Выщелачивание пирротина диоксидом серы. – Цветные металлы, 1992, №5, с.8-10.
55. Набойченко С.С., Эргашев Х.А. Автоклавное серноокислотное высокотемпературное выщелачивание медных штейнов. – Цветная металлургия, 1992, №7, с.23-24.
56. Раджибаев М.Ю., Плакса Н.Е., Бубнов В.К. и др. Опыт работы участка отвального выщелачивания Коунрадского рудника. – Цветные металлы, 1992, №4, с.10-12.
57. Яшина Г.М. Возможности геотехнологического извлечения молибдена на основе гипохлоритного и серноокислого выщелачивания. – Цветные металлы, 1992, №4, с.25-26.
58. Шифрина Э.Д., Гуревич Г.Л., Савостьянова Е.И. Новая медно-молибденовая фабрика Колпerton (США) – Цветные металлы, 1991, №5, с.71.
59. Шисерсон Я.М., Ларин А.Ю., Гончаров П.А. и др. Гидрометаллургическая технология переработки малосульфидных платиносодержащих концентратов. – Цветные металлы, 2001, №3, с.26-27.

60. Смирнов Ю.В., Ефимов З.И. Скороваров Д.И. и Иванов Д.И. Гидрометаллургическая переработка уранового сырья. М., Атомиздат, 1979, с.45-46.
61. Стренк Ф. Перемешивание и аппараты с мешалками. Л., Химия, 1975, с.45-69.
62. Судариков Б.К., Раков Э.Г. Процессы и аппараты уранового производства. М., Машиностроение, 1969, с.33-40.
63. Копылев Б.А. Технология экстракционной фосфорной кислоты. Л., Химия, 1972, с.144-145.
64. Schwamais W. Successes with the Vjgelbusch lisprlater KKK – Mitteilngen, 1961, v.7, p.3.
65. Петухов О.Ф., Штоллер В.А., Потапов В.П. и др. Способ получения экстракционной фосфорной кислоты. Авторское свидетельство СССР №925863, Бюлл. изобретений, 1982, №17, Авторское свидетельство СССР №986850, Бюлл.изобретений, 1983, №1.
66. Harring A.P., Ravitg S.P Trans. Soc. Mining Eng. A.1 M E, 1965, vol. 232, №3, p.191.
67. Горячкин В.И., Нелень И.М., Шнеерсон Я.М. Гидрометаллургическая переработка медно- никелевых пирротиновых концентратов на основе автоклавного окислительного выщелачивания. – В кн. Гидрометаллургия: автоклавное выщелачивание, сорбция, экстракция. М., Наука, 1976, с. 48-59.
68. Ларин В.К., Литвиненко В.Г., Шелудченко В.Г. Совершенствование технологии гидрометаллургической переработки урановых руд. – Горный журнал, 1999, №12, с.59-61.
69. Толстов Е.А., Латышев В.Е., Лильбок Л.А., Колпакова Е.В., Есаулов В.Н. Изучение процесса бикарбонатного ПВ урана из высококарбонатных среднепроницаемых руд. – Горный журнал., 1999, №12, с.47-48.
70. Полькин С.И. Обогащение руд и россыпей редких и благородных металлов. М., “Недра”, 1987, с.361-371.

Приложение 1

Окислительно-восстановительные потенциалы (E^0) некоторых реакций

Система(реакция)	E^0 , В
$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$ (тв.)	0,80
$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$ (тв.)	-1,66
$AsO_4^{3-} + 2e + 2H^+ \rightleftharpoons AsO_3^{3-}$	0,24
$Au^{3+} + 3e \rightleftharpoons Au$ (ТВ)	1,50
$Au^{3+} + 2e \rightleftharpoons Au^+$	(1,41)
$Ca^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ca$ (тв)	-2,87
$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$ (ТВ)	-0,40,
$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$ (Hg)	-0,35
$Cd(CN)_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons Cd_{(ТВ)} + 4CN^-$	1,09
$\frac{1}{2} Cl_{2(r)} + e \rightleftharpoons Cl^-$	1,36
$\frac{1}{2} Cl_{2(n)} + e \rightleftharpoons Cl^-$	1,39
$ClO^- + 2e + 2H^+ \rightleftharpoons Cl^- + H_2O$	1,72
$ClO_3^- + 5e + 6H^+ \rightleftharpoons \frac{1}{2} Cl_{2(r)} + 3H_2O$	1,47
$Co^{3+} + e \rightleftharpoons Co^{2+}$	1,84
$Cr^{3+} + e \rightleftharpoons Cr^{2+}$	-0,41
$\frac{1}{2} Cr_2O_7 + 3e + 7H^+ \rightleftharpoons Cr^{3+} + 3,5H_2O$	1,33
$Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^+$	0,16
$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0,77
$H^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_{2(r)к}$	0,00
$2Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg_{2}^{2+}$	0,907
$In^{3+} + 2e \rightleftharpoons In^+$	-0,40
$Mg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mg_{ТВ}$	-2,375
$Mn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mn_{(ТВ)}$	-1,182
$Mn^{3+} + e \rightleftharpoons Mn^{2+}$	1,488
$MnO_{2(ТВ)} + 2e + 4H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	1,23
$MnO_4^{2-} + 2e + 4H^+ \rightleftharpoons MnO_{2(ТВ)} + 2H_2O^-$	2,26
$MnO_4^- + e \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	0,564
$MnO_4^- + 3e + 4H^+ \rightleftharpoons MnO_{2(ТВ)} + 2H_2O$	1,67
$MnO_4^- + 5e + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O^-$	1,52
$MoO_4^{2-} + 6e + 8H^+ \rightleftharpoons Mo_{(ТВ)} + 4H_2O$	0,06
$Mo^{5+} + e \rightleftharpoons Mo^{5+}$	0,53

$\text{NO}_3^- + 2e + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	0,835
$\text{NO}_3^- + 3e + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NO}_{(r)}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	0,96
$\text{NO}_2^- + e + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NO}_{(r)}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,20
$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni}_{(r)}$	-0,25
$\text{Ni}(\text{OH})_{3(r)} + e + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	2,08
$1/2\text{O}_{2(r)} + 2e + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{HO}_2^- + 2e + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	2,12
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2e + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1,77
$\text{O}_{3(r)} + 2e + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{O}_{2(r)} + \text{H}_2\text{O}$	2,07
$\text{S}_{(r)} + 2e \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$	-0,48
$2\text{S}_{(r)} + 2e \rightleftharpoons \text{S}_2^{2-}$	-0,43
$\text{SO}_3^{2-} + 4e + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{S}_{(r)} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,58
$\text{SO}_4^{2-} + 2e + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	-0,10
$2\text{SO}_3^{2-} + 4e + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,67
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,08
$2\text{SO}_3^{2-} + 2e + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,53
$2\text{SO}_4^{2-} + 2e + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_6^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,22
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-}$	2,01
$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}_{(r)}$	-0,136
$\text{Sn}^{4+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	(0,15)
$\text{U}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{U}_{(r)}$	-1,80
$\text{U}^{4+} + e \rightleftharpoons \text{U}^{3+}$	-0,61
$\text{UO}_2^{2+} + 2e + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{U}^{4+} + \text{H}_2\text{O}$	0,33
$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}_{(r)}$	-0,76
$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}_{(r)} + 4\text{CN}^-$	-1,26

Олег Федорович Петухов,
Евгений Александрович Толстов,
Олег Алексеевич Михин,
Валентин Егорович Латышев

**Окислительно-восстановительные процессы при
выщелачивании**

Рекомендовано к опубликованию Ученым советом
Навоийского государственного горного института.

ИБ №

Сдано в набор
Формат
Тираж
Цена договорная.

. Подписано к печати
. Усл. Печ. Л. уч. -изд. Л.
Заказ