

УДК 622.272

**А.Е. Воробьев, И.В. Соколов**

## **ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПЕРЕНОСА МЕДИ В ПРОЦЕССЕ ФОРМИРОВАНИЯ ТЕХНОГЕННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ**

*Рассмотрены методики, позволяющие улучшить качество техногенных руд меди и снизить загрязняемость окружающей среды ионами тяжелых металлов.*

*Ключевые слова: природоохранные технологии, геогенные руды, экологичность технологий, ион, медь, месторождение.*

**Р**есурсовоспроизводящие и природоохранные технологии играют все большую роль в современной горной промышленности. Это связано в основном с двумя факторами:

- значительным обеднением разрабатываемых запасов геогенных руд;
- накоплением обедненных техногенных отходов горного производства.

По существу, конечной целью модернизации технологии является возможно более полное извлечение целевого продукта (металла) из минерального сырья [0]. Однако нельзя забывать о нагрузке на окружающую среду, которую прямо или косвенно накладывают высокоэффективные технологические процессы. Так, цианид-ионы  $CN^-$ , применяемые для экстракции золота, являются сильным ядом для большинства живых организмов. Тяжелые металлы, например, медь, уносясь хвостовыми водами в виде легкоусвояемых соединений (соли, комплексы) в среднесрочной перспективе ухудшают жизнедеятельность растений и животных. Проведенные опыты показывают, что уже в миллимолярной концентрации ионы  $Cu^{2+}$ , подавляют рост корешков растительных зародышей, приводя к 90 % их гибели.

Следовательно, необходимо соблюдать разумный баланс между эффективностью и экологичностью технологий.

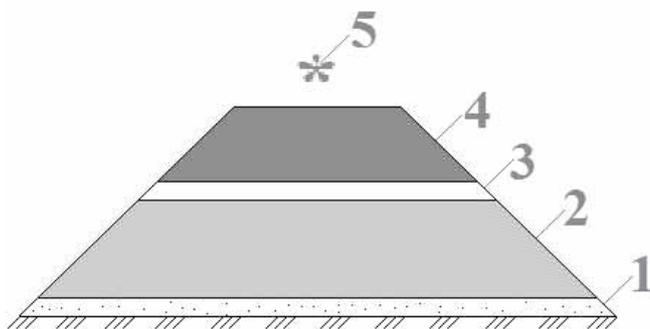
### **Структура техногенного месторождения**

На рис. 1 приведена классическая схема формирования техногенного месторождения меди (с подавлением остатков реагентов), предложенная проф. А.Е. Воробьевым [0].

Если принять, что выщелачиваемый слой содержит по преимуществу сложные оксидные фазы меди, а реагентом является минеральная кислота (соляная, серная), то принципиально ход реакции описывается уравнением  $CuO_x + 2xH^+ \rightarrow Cu^{2x+} + xH_2O$ .

Следовательно, в кислой среде ионы меди увеличивают подвижность и под действием силы тяжести мигрируют в обогащаемый слой, где сорбируются сульфидами, тем самым повышая содержание металла в обогащаемом слое.

В тоже время ясно, что это уравнение не описывает процессов, реально происходящих в слоях хранилища, тогда как понимание механизмов позволяет находить «узкие места» и, ликвидируя их, повышать рентабельность производства и качество целевого продукта.



**Рис. 1. Схема формирования техногенного месторождения меди с подавлением остатков реагентов:** 1 — дренажный слой; 2 — обогащаемый слой; 3 — перфорированный трубопровод; 4 — выщелачиваемый слой; 5 — источник реагентов

При формировании месторождений с подавлением реагентов, как следует из названия, снят один из главных факторов, мешающих полному осаждению металла в обогащаемом слое. Схема с химическим удалением остатков кислоты, главным образом анионной части (хлориды, сульфаты), повышает осаждение ионов металла на 24 % по сравнению с простой схемой кучного выщелачивания. Существуют ли возможности дальнейшего подъема качества обогащения?

Рассмотрим последовательно процессы выщелачивания в верхнем слое и макродиффузии в толще хранилища.

### **Выщелачивание меди из обедненного слоя**

Если употреблять термин «выщелачивание» в гидрометаллургическом смысле — как частный случай растворения [0], то этот процесс должен описываться одной из моделей кинетики растворения [0]. Чисто химически процесс растворения оксидов меди изучен достаточно полно, но эксперименты проводились в условиях активного перемешивания, а значит внешняя диффузия не могла лимитировать процесс [0].

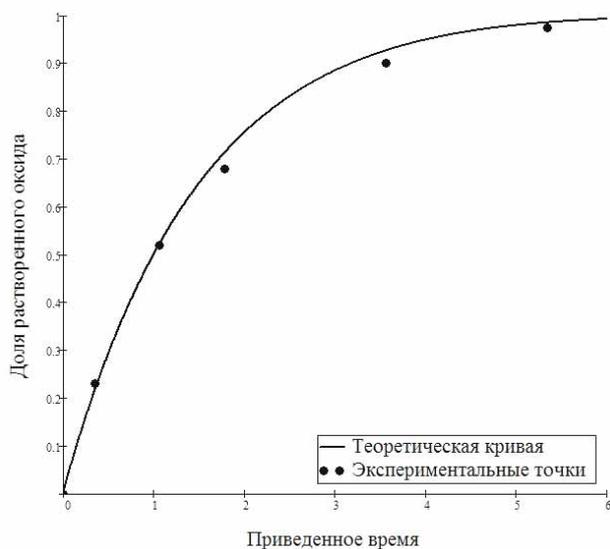
Поскольку скорость растворения  $W$  складывается из скорости массопереноса  $W_d$  и скорости химического процесса  $W_i$ , необходимо оценить вклад этих компонентов в скорость процесса кучного выщелачивания меди из оксидов.

Если подача реагента осуществляется непрерывно, то на поверхности выщелачиваемого слоя создастся избыток кислоты, что повлечет увеличение скорости растворения (лимитирующей кинетически). Однако отвод продуктов реакции в таких условиях затруднен из-за неидеальной проницаемости нижележащих слоев — это замедляет ход растворения (лимитирующегося диффузионно). С другой стороны, увеличение время контакта, повышает выход целевого продукта в раствор. В подповерхностных слоях существенную роль играет прямой и обратный массоперенос, однако и здесь процессам присущ смешанный контроль.

Поэтому, учитывая кинетически-диффузионный контроль процесса, необходимо изыскивать следующие оптимальные условия — время контакта, pH реагентов, состав рабочей смеси.

Нами проводились испытания различных рабочих смесей в лабораторных условиях. Кривая растворения оксида меди (II) в соляной кислоте в отображении Дельмона [0] приведена на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что растворение протекает до конца. Интересно, что экспериментальные точки хорошо описываются кривой, рассчитанной по уравнению цепного механизма, что говорит о глубоком травлении оксидных частиц.



**Рис. 2. Кинетическая кривая растворения  $\text{CuO}$  в  $\text{HCl}$  ( $\text{pH}=0.6$ ,  $T=20^\circ\text{C}$ )**

Расчеты показали, что для любых условий растворения график Дельмона инвариантен, а значит, механизм растворения не меняется [0], что позволяет проводить математическое моделирование процесса выщелачивания.

В соответствии со сказанным, выявлено, что подходящей по стоимости и глубине протекания процесса является смесь соляной кислоты и окислителя, в которой  $\text{pH}\approx 1$ , а концентрация окислителя не превышает  $0.1\text{M}$ . При этом оптимальная температура равна  $60\div 90^\circ\text{C}$ , а время контакта в условия реактора — десятки минут. Кроме того, показана возможность проведения процесса в аммиачной среде с добавками комплексонов (ЭДТА, ОЭДФ), но аммиак может нанести большой вред окружающей среде, по сравнению с соляной кислотой, которую проще утилизировать [0].

Применение кислой композиции для выщелачивания меди из обедненной фазы позволит интенсифи-

цировать этот процесс, переводя большую массу металла в связанные формы, а, следовательно, не только увеличит концентрацию меди в техногенной руде, но и снизит загрязнение окружающей среды ионами тяжелых металлов, идущими с хвостовыми водами.

### **Диффузия ионов меди в толще техногенного месторождения**

Теперь рассмотрим внутриотвальный перенос ионов меди. Механизм миграции также складывается из нескольких параллельных процессов, сумма скоростей которых и определяет полную скорость миграции.

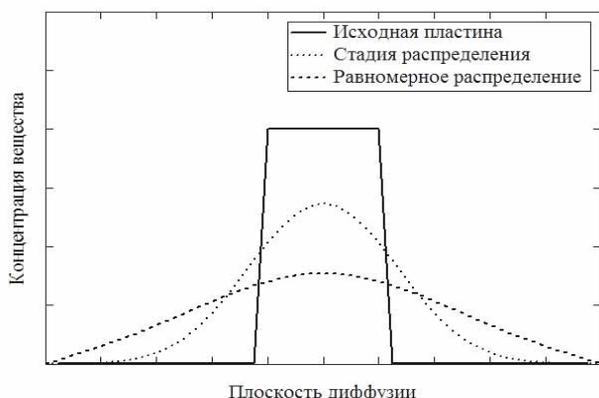
В миграции ионов можно выделить собственно миграцию раствора (под действием силы тяжести) и диффузию ионов. Миграция раствора обеспечивает поток вещества по вектору силы тяжести, в то время как диффузия обеспечивает распределение ионов в потоке. Сумма скоростей собственно миграции и диффузии и определяет полную скорость миграции.

Возможность контроля диффузии ионов позволит предотвращать образование локальных зон обогащения и обеднения в сорбционном барьере и способствовать более полному осаждению металла.

Проанализируем одномерную диффузию в направлении вектора силы тяжести  $g$ , которая описывается законом Фика

$$dm = D \cdot \text{grad}(c)_g \cdot dt,$$

где  $m$  — масса,  $D$  — коэффициент диффузии,  $c$  — концентрация,  $t$  — время. Решая уравнение методом ко-



**Рис. 3. Диффузия в толще техногенного месторождения**

нечных разностей с помощью процессора Mathcad13 [0] и учитывая, что диффузия происходит не из бесконечно тонкого слоя, получим распределение концентраций в вертикальной плоскости отвала в различные моменты времени (рис. 3).

Анализ кривых показывает, что существует момент времени, после которого распределение концентраций ионов меди не меняется, причем

толщина установившегося слоя практически одинаковая. Это говорит о том, что применяя агенты, меняющие подвижность ионов можно существенно улучшить их адсорбцию, сделав ее более равномерной.

В качестве веществ, меняющих подвижность ионов можно использовать комплексоны типа ЭДТА. Как свидетельствуют проведенные эксперименты подвижность

ионов тяжелых металлов существенно увеличивается за счет большей растворимости соответствующих комплексонов.

### **Заключение**

Применение описанных методик позволит не только улучшить качество техногенных руд меди, но и в снизить загрязняемость окружающей среды ионами тяжелых металлов.

### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Воробьев А.Е., Каргинов К.Г., Козырев Е.Н. Шахтное подземное выщелачивание полиметаллических руд. Владикавказ. 2003. — 288 с.
2. Воробьев А.Е. Ресурсовоспроизводящие технологии горных отраслей. М.: МГТУ. — 2001. — 150 с.
3. Аксельруд Г.А., Молчанов А.Д. Растворение твердых веществ. М.: Химия. 1977. — 272 с.
4. Соколов И.В., Горичев И.Г., Изотов А.Д. Обобщение моделей гетерогенной кинетики на основе вероятностного подхода. // ХТ: Сб. тез. докл. Международной конференции по химической технологии. Т. 2. Москва. — 2007. — С. 122.
5. Горичев И.Г. и др. Кинетика и механизмы растворения оксидно-медных фаз в растворах электролитов. М.: Изд-во РУДН. — 2002. — 210 с.
6. Дельмон В. Кинетика гетерогенных реакций. — М.: Мир. — 1972. — 555 с.
7. Шмид Р., Сапунов В.П. Неформальная кинетика в поисках путей химических реакций. — М.: Мир. — 1985. — 264 с.
8. Изотов А.Д. и др. Влияние комплексонов на кинетику растворения оксида меди (II) в сернокислых растворах. // ХТ: Сб. тез. докл. Международной конференции по химической технологии. — Т. 1. — Москва. 2007. — С. 178.
9. Соколов И.В. и др. Использование Mathcad для моделирования и расчета кислотно-основных равновесий. М.: Прометей. — 2007. — 93 с. **ИДБ**

### **КОРОТКО ОБ АВТОРАХ**

Воробьев А.Е., Соколов И.В. — Российский университет дружбы народов, rudn@rudn.ru