

УДК 669.2/8:66.093:622.782

**МЕТОД СУЛЬФИДИРОВАНИЯ ТРУДНООБОГАТИМЫХ  
ОКИСЛЕННЫХ МИНЕРАЛОВ СВИНЦА И ЦИНКА  
В АТМОСФЕРЕ ВОДЯНОГО ПАРА**

**И. Г. Антропова<sup>1,2</sup>, А. Ю. Дамбаева<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Байкальский институт природопользования СО РАН, E-mail: inan@binm.bsnet.ru,  
ул. Сахьяновой, 6, 670047, г. Улан-Удэ, Россия,*

<sup>2</sup>*Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления,  
ул. Ключевская, 42, 670013, г. Улан-Удэ Россия*

Установлена возможность глубокого сульфидирования труднообогатимых окисленных минералов свинца и цинка в процессе их обжига с пиритным концентратом в атмосфере перегретого водяного пара. Показано, что реакция взаимодействия окисленных соединений свинца и цинка с сульфидом железа в атмосфере перегретого водяного пара с образованием сульфидов протекает на границе раздела фаз “твердое – газ”, а именно:  $\text{MO} - \text{H}_2\text{S}$  — при сульфидировании гетеролита и бедантита;  $\text{PbSO}_4 - \text{H}_2\text{S}$  — при сульфидировании плюмбоярозита.

*Сульфидирование, труднообогатимые окисленные минералы свинца и цинка, перегретый водяной пар*

На территории Бурятии сосредоточены значительные запасы полиметаллических руд. Большинство окисленных и смешанных полиметаллических руд месторождений относится к труднообогатимым. В мировой практике при переработке труднообогатимых окисленных руд тяжелых цветных металлов намечается тенденция к применению комбинированных методов, включающих операции гидро- или пирометаллургии в сочетании с флотационным или гравитационным обогащением в зависимости от особенностей вещественного состава руд [1]. Известны способы переработки окисленных свинцовых и свинцово-цинковых руд, предложенные в работах [2, 3], которые предусматривают предварительный сульфидизирующий обжиг и флотацию. В качестве сульфидизатора в первом случае используется пирит, а во втором — элементарная сера. К недостаткам этих методов следует отнести применение в качестве сульфидизатора чистого пирита, дорогостоящей элементарной серы и жесткие требования к температурному режиму.

Одним из эффективных способов перевода кислородсодержащих минералов тяжелых цветных металлов в сульфидные формы для последующей флотации является пиросульфидирование труднообогатимых окисленных минералов в атмосфере перегретого водяного пара. Сульфидизирующий обжиг окисленной руды в атмосфере перегретого водяного пара обеспечивает декрипитацию сложных минералов с одновременной диссоциацией их, а затем сульфидирование продуктов разложения [4, 5]. Эффективными сульфидизаторами могут быть некондиционные пиритные концентраты местных горно-обогатительных фабрик. В результате использования пиритных концентратов частично будет решаться проблема, связанная с их утилизацией и комплексной переработкой.

Представлены результаты термодинамического моделирования процесса пиросульфидирования кислородсодержащих соединений свинца и цинка (плюмбоярозит  $\text{PbFe}_6(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_4$ , бедантит  $\text{PbFe}(\text{AsO}_4)\text{SO}_4 \cdot 2\text{Fe}(\text{OH})_3$ , гетеролит  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ ) в атмосфере водяного пара и исследования кинетики образования сульфидов при взаимодействии окисленных соединений свинца с пиритом (сульфидизатор) в атмосфере перегретого водяного пара.

Термодинамическое моделирование систем  $\text{PbFe}_6(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_4 - \text{FeS}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{PbFe}(\text{AsO}_4)\text{SO}_4 \cdot 2\text{Fe}(\text{OH})_3 - \text{FeS}_2 - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4 - \text{FeS}_2 - \text{H}_2\text{O}$  проведено с использованием универсальной программы определения равновесных параметров многокомпонентных гетерогенных систем Terra. Определен фазовый и химический состав изученных систем и его изменения в зависимости от температуры и содержания  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  (рис. 1, 2).

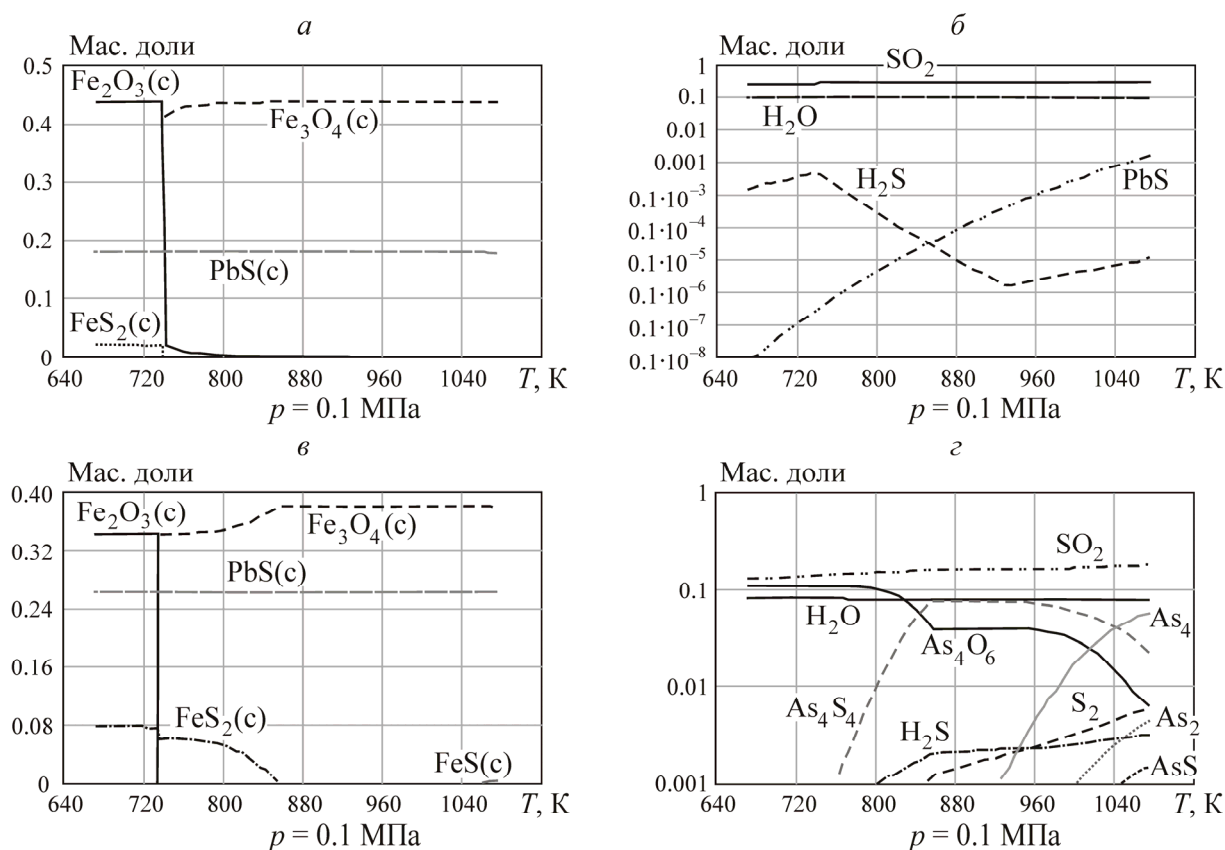


Рис. 1. Изменение фазового состава при взаимодействии 1 М  $\text{PbFe}_6(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_4$  (а, б) и 1 М  $\text{PbFe}(\text{AsO}_4)\text{SO}_4 \cdot 2\text{Fe}(\text{OH})_3$  (в, з) с 1.5 М  $\text{FeS}_2$  и 1 М  $\text{H}_2\text{O}$ : а, в — равновесный состав компонентов конденсированной фазы; б, з — равновесный состав компонентов газовой фазы

Видно, что образующиеся сульфиды свинца и цинка устойчивы во всем исследуемом интервале температур 673–1073 К. Для полного сульфидирования окисленных соединений свинца теоретически необходимое количество сульфидизатора составляет 1.5 М, воды — до 1 М. Для сульфидирования 1 М  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  достаточно 1 М  $\text{FeS}_2$  и 1М  $\text{H}_2\text{O}$ . Показано, что при взаимодействии компонентов в изученных системах конечной железосодержащей фазой является  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Результаты проведенного термодинамического моделирования указали на возможность полного сульфидирования всех рассмотренных окисленных соединений свинца и цинка сульфидом железа в присутствии воды при температурах выше критической температуры воды, что свидетельствует об эффективном использовании сульфида железа в качестве сульфидизатора.

В данном гетерогенном процессе сульфидирование окисленных соединений свинца и цинка наиболее термодинамически вероятно продуктом взаимодействия сульфида железа с водой — сероводородом (по анализу диаграмм  $\Delta G - T$ , рис. 3). С целью повышения коэффициента использования сульфида железа следует поддерживать температуру не ниже 973 К.

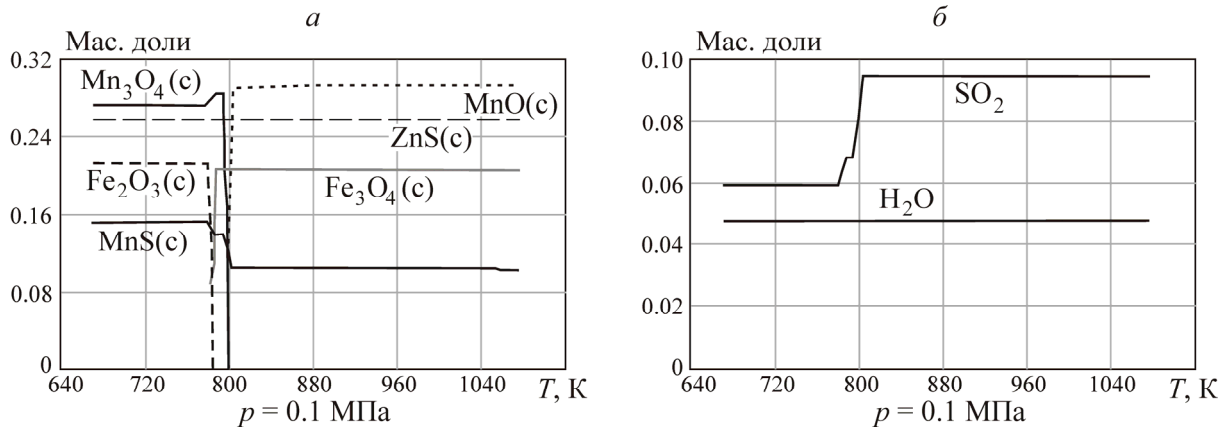


Рис. 2. Изменение фазового состава при взаимодействии  $ZnMn_2O_4$  с 1 М  $FeS_2$  и 1 М  $H_2O$ : а — равновесный состав компонентов конденсированной фазы; б — то же газовой фазы

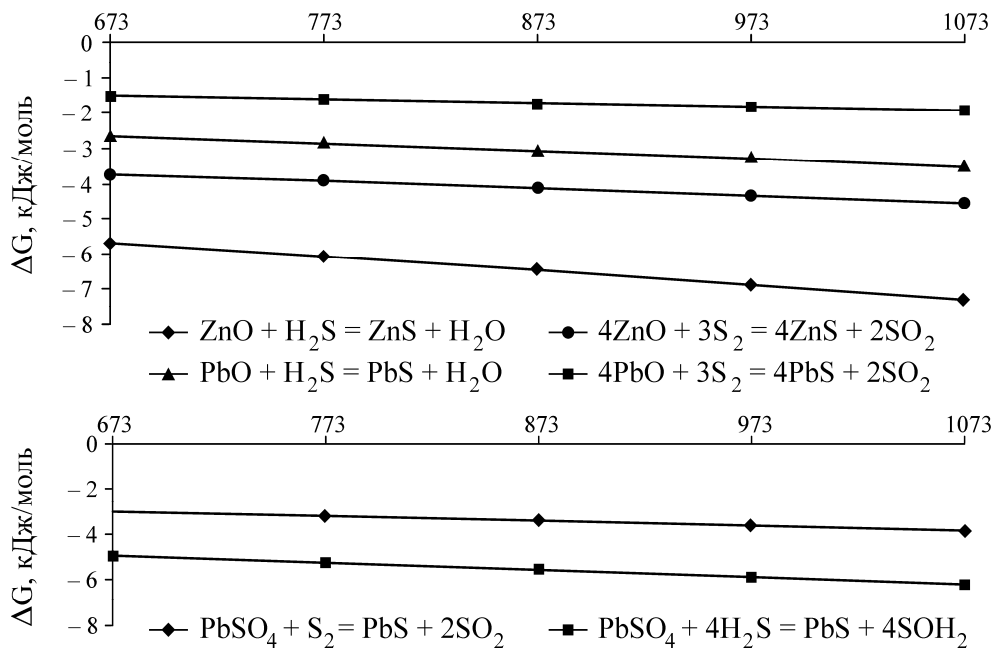


Рис. 3. Зависимость  $\Delta G$  (свободной энергии Гиббса) для реакций сульфидирования  $PbO$ ,  $ZnO$  и  $PbSO_4$  от температуры

Изучена кинетика образования сульфида свинца при взаимодействии кислородсодержащего соединения (сульфат свинца) с сульфидом железа в атмосфере перегретого водяного пара. Плюмбоярозит ( $PbFe_6(OH)_{12}(SO_4)_4$ ) при температуре 973–1023 К диссоциирует на сульфат свинца и оксид железа, что и обусловило при изучении кинетики использовать синтетический сульфат свинца. Бедантит ( $PbFe(AsO_4)SO_4 \cdot 2Fe(OH)_3$ ) и гетеролит ( $ZnMn_2O_4$ ) при температуре свыше 873 К диссоциируют до оксидов, кинетика образования сульфидов свинца и цинка из оксидов и карбонатов дана в работе [6].

Взаимодействие сульфата свинца с пиритом изучали на установке проточного типа. Степень и скорость сульфидирования сульфата свинца определялась в изотермическом режиме в интервале 873–973 К. Обработка результатов исследований проводилась с применением классических дифференциальных и интегральных методов определения кинетических параметров процессов сульфидирования.

Результаты рентгенофазового анализа продуктов реакции (табл. 1) показали, что при проведении обжига в паровой атмосфере первичной стадией взаимодействия является диссоциация пирита. В диапазоне температур 873–943 К продукты реакции представлены смесью PbS, PbSO<sub>4</sub>, FeS<sub>2</sub>, Fe<sub>1-x</sub>S, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, содержание соединений свинца в сульфатной форме при температуре 943 К не превышает 2 %. Основными соединениями в конечном продукте при 973 К являются сульфид свинца, магнетит, гематит.

ТАБЛИЦА 1. Данные рентгенофазового анализа продуктов реакции (исходный образец PbSO<sub>4</sub>, FeS<sub>2</sub>)

T, К	Обнаруженные соединения
873	PbSO <sub>4</sub> , PbS, FeS <sub>2</sub> , Fe <sub>1-x</sub> S, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
923	PbSO <sub>4</sub> , PbS, Fe <sub>1-x</sub> S, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
943	PbS, Fe <sub>1-x</sub> S, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , PbSO <sub>4</sub> следы
973	PbS, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

При температуре сульфидизирующего обжига 973 К процесс образования сульфида свинца протекает быстро и заканчивается за первые 3–5 мин (рис. 4). Установлена зависимость скорости реакции от продолжительности обжига при различных температурах, определены кинетические параметры и режим сульфидообразования (табл. 2). Результаты исследований и расчетные данные показали, что изучаемый процесс (в границах опыта) лежит в диффузионной области.

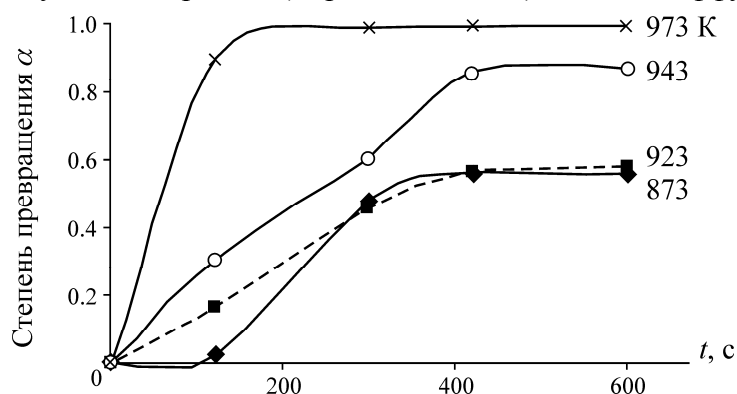


Рис. 4. Кинетические кривые сульфидирования сульфата свинца пиритом в атмосфере водяного пара

Механизм процесса сульфидирования окисленных форм свинца и цинка можно предположить следующим образом.

Известно, что термическая диссоциация сульфида железа сопровождается выделением S<sup>0</sup> по реакции  $\text{FeS}_2 \rightarrow \text{FeS} + 1/2\text{S}_2$ . Затем в данной системе при температурах выше 673 К продукты диссоциации сульфида железа — элементарная сера и сернистое железо взаимодействуют с перегретым водяным паром с выделением сероводорода:

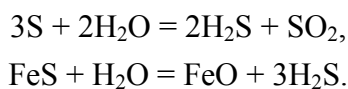


ТАБЛИЦА 2. Кинетические параметры процесса сульфидирования сульфата свинца

Параметры*	T, К			
	873	923	943	973
$W_{\max} \cdot 10^3 = \Delta\alpha / \Delta\tau$	2.42	1.7	2.58	7.4
$\alpha_{\max}$	0.562	0.58	0.87	1.0
$n$	0.38	0.34	0.44	0.26
$K$	0.00006	0.00018	0.0012	0.0073

\*  $W_{\max}$  — удельная скорость реакции, равная отношению приращений степени превращения к продолжительности процесса;  $\alpha_{\max}$  — максимальная степень превращения (сульфидирования);  $n$  — кинетический параметр, отражающий характер развития реакционной зоны;  $K$  — скорость реакции.

Количественный анализ отходящих газов показал также, что при взаимодействии сульфида железа с водой преобладает содержание сероводорода в газовой фазе. Образующийся вюстит FeO неустойчив. В данной системе он легко модифицируется в магнетит Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, вероятность образования которого показана при физико-химическом моделировании процесса сульфидизирующего обжига и подтверждена экспериментально.

В целом экспериментальные результаты исследования процесса сульфидирования окисленных соединений свинца и цинка находятся в согласии с термодинамическими расчетами.

#### ВЫВОДЫ

Установлена возможность глубокого сульфидирования труднообогатимых окисленных минералов свинца и цинка в процессе их обжига с пиритным концентратом в атмосфере перегретого водяного пара. Показано, что реакция взаимодействия окисленных соединений свинца и цинка с сульфидом железа в атмосфере перегретого водяного пара с образованием сульфидов протекает на границе раздела фаз “твердое – газ”, а именно: MO – H<sub>2</sub>S при сульфидировании гетеролита и бедантита; PbSO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>S при сульфидировании плюмбаюрозита.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Абрамов А. А.** Пути совершенствования технологии обогащения и переработки окисленных и смешанных руд // Переработка окисленных руд. — М.: Наука, 1985.
2. **Чантурия В. А., Трофимова Э. А.** Переработка окисленных руд. — М.: Наука, 1985.
3. **Li Yong, Wang Ji-kun, Wei Chang, Liu Chun-Xia, Jiang Ji-Bo, and Wang Fan.** Sulfidation roasting of low grade lead-zinc oxide ore with elemental sulfur, Minerals Engineering, 2010, No. 23.
4. **Пат. 2364639 РФ.** Способ переработки труднообогатимой окисленной свинцовой руды / И. Г. Антропова, А. Н. Гуляшинов, В. А. Ламуев, П. Л. Палеев. — 2009. — Бюл. № 23.
5. **Дамбаева А. Ю., Антропова И. Г., Гуляшинов А. Н., Палеев П. Л.** Комбинированный способ переработки труднообогатимой окисленной свинецсодержащей руды // ГИАБ. — М.: Горная книга, 2011. — № 1.
6. **Антропова И. Г., Халудоров Д. Л.** О кинетике образования сульфидов свинца при сульфидизирующем обжиге в атмосфере перегретого водяного пара // Журн. прикл. химии. — 2008. — Т. 81. — Вып. 5.

Поступила в редакцию 26/V 2014