

УДК 669.2/.8/669.054.8

О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СЕРЫ ДЛЯ СУЛЬФИДИЗАЦИИ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ МЕДНОГО ПРОИЗВОДСТВА

© 2014 г. **А.К. Серикбаева, К.Ж. Жумашев, Ф.А. Бердикулова, А.А. Суйеубергенова**

Каспийский государственный университет технологий и инжиниринга
им. Ш. Есенова, г. Актау, Респ. Казахстан

Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, г. Караганда, Респ. Казахстан

Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья
Республики Казахстан, г. Алматы, Респ. Казахстан

Статья поступила в редакцию 11.11.13 г., доработана 24.04.14 г., подписана в печать 14.05.14 г.

Исследованы термические характеристики и фазовые превращения технологических систем шлам–сера, кек–сера и пыль–сера. Рассмотрена применимость серы для сульфидирования техногенных отходов медного производства. Установлено, что механизм сульфидирования серой соединений свинца в техногенных отходах является общим и относится к разрыву связи свинец–кислород.

Ключевые слова: сера, сульфидизация, термогравиметрия, техногенные отходы, шлам, свинцовый кек, свинцовая пыль, медное производство.

There was investigated thermal characteristics and phase transformation of technological systems silt–sulfur, cake–sulfur and dust–sulfur. There was considered possibility of sulfur application for sulfidizing of copper production's technogenic waste. There was defined that mechanism of sulfidizing of lead in technogenic waste by sulfur is common, and it refer to bond breaking lead–oxygen.

Key words: sulfur, sulfidizing, thermogravimetry, technogenic waste, silt, lead cake, lead dust, copper production.

Техногенные отходы медного производства отличаются содержанием таких ценных металлов, как осмий и рений, которые не имеют собственных сырьевых источников, а извлекаются из этих отходов. Техногенные отходы являются многофазовыми и многокомпонентными, что осложняет достижение высоких технологических показателей по извлечению Os и Re [1–3]. Одним из путей решения этой проблемы является перевод всех составляющих перерабатываемого техногенного сырья в единую сульфидную форму. Так как сульфидные соединения тяжелых цветных и редких металлов отличаются по физико-химическим свойствам [4], то с учетом этого факта их можно разделить в отдельные продукты.

Ранее в качестве сульфидирующего агента для техногенного сырья мы изучали сульфид натрия — продукт взаимодействия сульфата натрия и кокса при $t = 800\div 850$ °С. При этом соединения свинца и другие составляющие компоненты в техногенном отходе сульфидировались полностью, свинец при выщелачивании солянокислым раствором хлористого натрия удалялся в раствор, а в нерастворимом остатке концентрировались осмий и рений в виде сульфидов [5].

В целях поиска других, более дешевых сульфидирующих агентов нами рассматривалась возможность применения элементарной серы для сульфидирования техногенных отходов медного производства,

Серикбаева А.К. – канд. техн. наук, доцент кафедры экологии и безопасности жизнедеятельности Каспийского государственного университета технологий и инжиниринга им. Ш. Есенова (130003, Респ. Казахстан, Мангистауская обл., г. Актау, 32 микрорайон). Тел.: (7292) 50-36-22. E-mail: akm_rgp@mail.ru.

Суйеубергенова А.А. - магистрант той же кафедры. E-mail: a.s-91@list.ru.

Жумашев К.Ж. – докт. техн. наук, доцент, ст. науч. сотр., зав. лабораторией физико-химии комплексного использования конденсированных отходов Химико-металлургического института им. Ж. Абишева (470032, Респ. Казахстан, г. Караганда, Ермакова, 63). E-mail: innovaciya_zh@mail.ru.

Бердикулова Ф.А. – канд. техн. наук, вед. науч. сотр. Национального центра по комплексной переработке минерального сырья (050036, Респ. Казахстан, г. Алматы, ул. Жандосова, 67). Тел.: (7272) 59-00-70. E-mail: pheruza_b@mail.ru.

Химический и фазовый составы техногенных отходов

Отходы	Содержание элементов, %									Фазовый состав, %				
	Pb	Cu	Zn	As	Fe	Hg	C _{общ}	Re, кг/т	Os, г/т	PbSO ₄	PbO	PbCO ₃	Pb _{мет}	PbS
Пыль	41,6	3,34	11,9	1,16	0,43	—	—	0,2	4	20,3	10,4	—	5,4	0,82
Кек	62,4	0,26	0,19	0,09	1,10	1,20	6,58	1,2	25	23,6	2,03	35,5	1,4	0,63
Шлам	63,5	0,47	0,19	0,10	0,18	0,43	—	0,8	50	61,4	1,51	—	—	0,23

а именно свинцового шлама, кеков и пылей. Элементарная сера широко используется при высокотемпературном сульфидировании оксида свинца [6]. Известно, что его сульфидирование серой термодинамически вероятно даже при механическом размалывании [7].

В настоящей статье представлены результаты исследований термогравиметрическим методом анализа таких технологических систем, как пыль—сера, кек—сера, шлам—сера.

Термический анализ образцов выполнялся на дериватографе Q-1000/D системы F. Paulik, J. Paulik и L. Erdely фирмы MOM (Будапешт). Метод основан на регистрации прибором изменений термохимических и физических параметров вещества при его нагревании. Термохимическое состояние пробы описывалось кривыми: *T* (температурной), *DTA* (дифференциальной термоаналитической), *TG* (термогравиметрической) и *DTG* (дифференциальной термогравиметрической). Последняя является производной от *TG*-функции.

Съемка осуществлялась в воздушной среде в диапазоне температур 20—1000 °С, режим нагрева — динамический ($dT/dt = 10$ град/мин), эталонное вещество — прокаленный Al₂O₃, навеска образца — 500 мг. Чувствительность измерительных систем прибора для всех проб устанавливалась одинаковой: *DTA* = 250 мкВ, *DTG* = 500 мкВ, *T* = 500 мкВ.

Идентифицирование компонентов порошковых проб проводилось по морфологиям термических кривых и численным значениям интенсивностей эндо- и экзотермических эффектов с использованием сопряженных с ними термогравиметрических показаний *TG*-линий.

Результаты анализа сравнивались с данными, приведенными в атласах термических кривых минералов и горных пород, и сопоставлялись с описаниями термического поведения мономинеральных проб, изложенных в других справочных источниках и накопленных в банке данных лаборатории, проводившей эти исследования [8—10].

Характеристика техногенных отходов медного производства представлена в таблице. Видно, что основным компонентом техногенного сырья является свинец (до 60 %), осмия содержится 4—50 г/т, рения — 0,2—1,2 кг/т. Основу шлама составляет сульфат свинца, в кеках, кроме него, превалирует карбонат свинца, в пыли — оксид свинца [11]. В техногенных отходах встречаются и другие соединения свинца (сульфиды, металлический свинец, арсенаты), но в очень малых количествах.

Шлам является монофазой сульфата свинца, тогда как в кеках имеется до 5—15 % органики, что осложняет их переработку. Особенность химического состава пыли — в содержании меди (до 3 %) и цинка (до 11 %), которые являются халькофильными элементами. Анализ химического и фазового составов техногенных отходов показывает, что макрокомпонентом являются соединения свинца в виде сульфата, карбоната и оксида, а доля остальных составляющих не превышает 1,5 %. То есть основные эффекты взаимодействия с серой будут относиться к соединениям свинца и продуктам его сульфидирования.

В системе пыль—S (рис. 1) выделяются серии эндотермических эффектов, сконцентрированных в температурных интервалах 90—140, 140—425, 425—560, 600—775 и 800—1000 °С.

В первом из этих температурных диапазонов прослеживаются реакции полиморфного превращения серы и удаления воды. Низкая концентрация серы в пробе (см. рис. 1, а) приводит к слабому проявлению эффектов, характерных для серы.

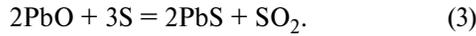
В данной системе при недостатке серы наблюдаются два основных эндоэффекта, характерных для взаимодействия при 195—275—315 °С по уравнению реакции



и диспропорционирования промежуточного продукта — тиосульфата свинца — при 475—505—600 °С по уравнению реакции



По мере увеличения расхода серы происходит ослабление второго эффекта (см. рис. 1, б), что логично объяснить полнотой сульфидирования до образования сульфида свинца по уравнению



При этом появляется эффект кипения избыточной серы (444,4 °С).

Протекание указанных реакций подтверждалось химическим и фазовым анализом полученных в этих условиях продуктов с преобладанием (>75 %) сульфида свинца [12].

В системе кек—сера, в соотношении 1,0 : 0,1 (рис. 2, а), процессы, протекающие в пределах низких (60—120 °С) температур нагревания, связаны с полиморфным превращением серы, другие (при 125—140 °С) обусловлены выходом из системы молекулярной формы воды.

Начало взаимодействия в изучаемой системе начинается примерно при температуре 200 °С. Далее, при ее возрастании до 450 °С, практически одновре-

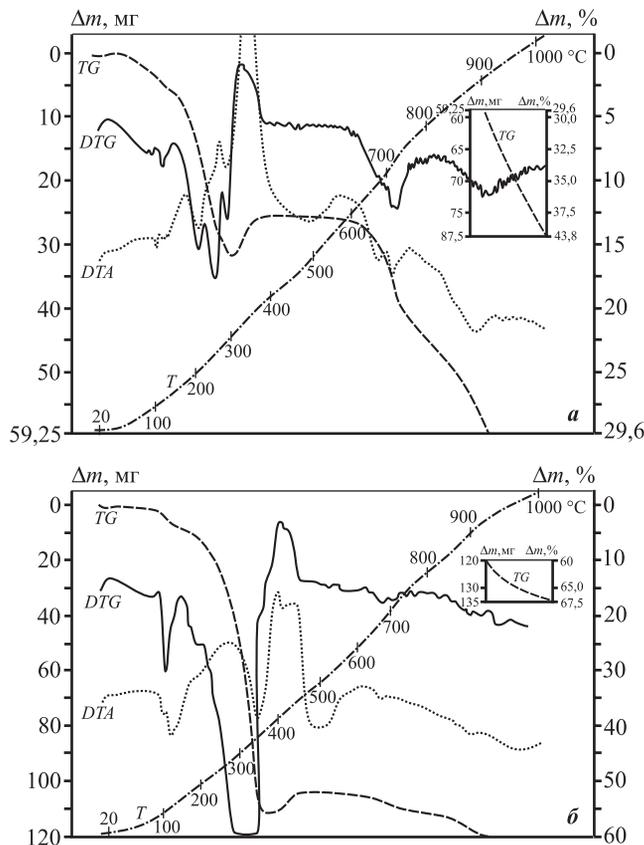


Рис. 1. Дериватограмма системы «свинцовая пыль—сера»
Соотношение Pb-пыль : сера = 1,0 : 0,1 (а) и 1,0 : 0,5 (б)

менно протекают экзо- и эндотермические реакции, вызванные, по-видимому, диссоциацией компонента пробы и частичным окислением продукта распада. Два эндотермических пика на DTA-кривой по динамике развития и температурам сходны с эффектами диссоциации церуссита, наблюдаемыми в интервале 170—400 °С: сначала $\text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3 + \text{CO}_2$, а затем $\text{PbO} + \text{CO}_2$ [8].

Кривые ДТА экзоэффекта сульфидирования карбоната свинца в случае недостатка серы (см. рис. 2, а) при $T = 230$ °С резко меняют направление в эндоэффект разложения избыточного карбоната:



а при достатке серы область температур расширяется до 350 °С (см. рис. 2, б) с протеканием процесса сульфидирования по реакции (3).

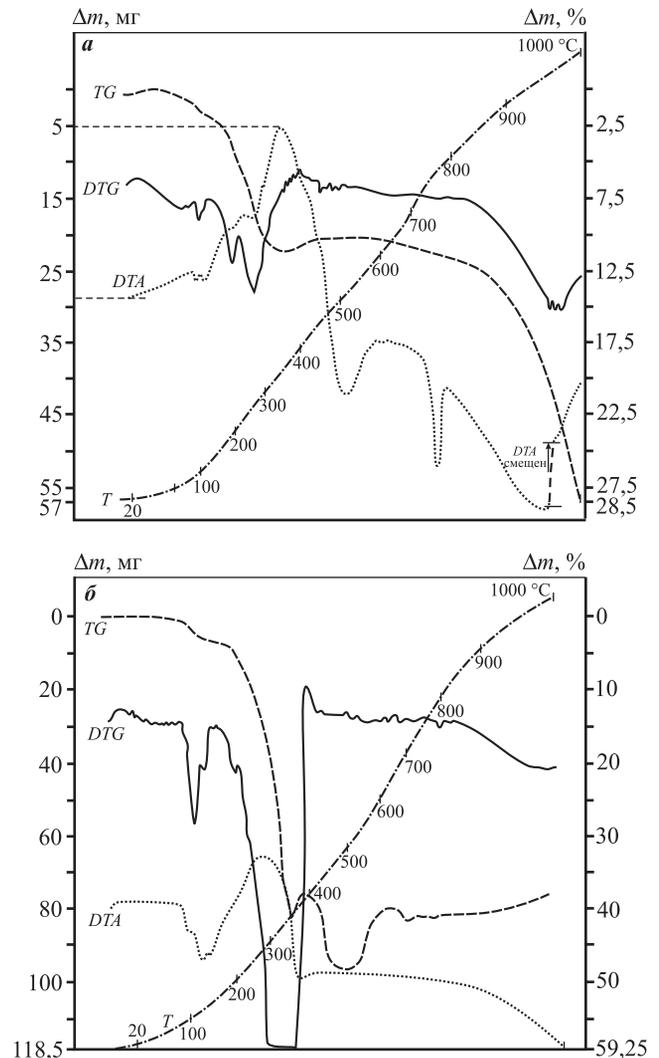


Рис. 2. Дериватограмма системы «свинцовый кек—сера»
Соотношение Pb-кек : сера = 1,0 : 0,1 (а) и 1,0 : 0,5 (б)

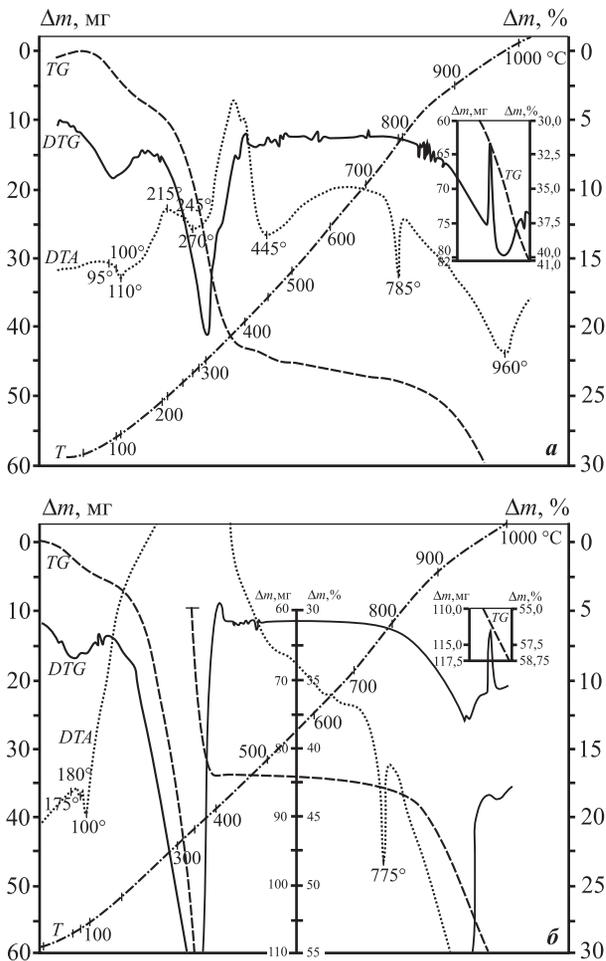
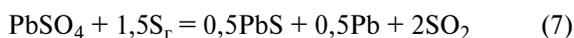
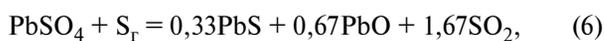
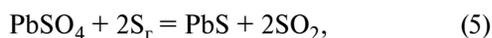


Рис. 3. Дериватограмма системы «свинцовый шлам—серя»
Соотношение Pb-шлам : серя = 1,0 : 0,1 (а) и 1,0 : 0,5 (б)

В системе свинцовый шлам—серя с составами 1,0 : 0,1 (рис. 3, а) и 1,0 : 0,5 (рис. 3, б) кривая DTA образует четыре пика в области температур 90, 100 и 110 °С. Первые два из них едва заметны на фоне меняющейся температуры шихты и связаны с полиморфным превращением серы из α-состояния в β [9]. Два последующих пика обусловлены удалением воды ранее аккумулированной серой.

Все три реакции протекают в интервале температур, где одновременно осуществляется взаимодействие основного компонента шлама с серой.

Далее, после обезвоживания, кривая DTA описывает два встречных термических эффекта: экзотермический, обусловленный взаимодействием серы по реакциям



с образованием SO₂, и эндотермический, вызванный удалением за пределы системы этого диоксида. Протекание реакций (5)—(6) подтверждено фазовыми анализами продуктов взаимодействия шламов с серой и экспериментальным путем [13].

Таким образом, рассматриваемая кривая DTA в интервале 160—400 °С дает экзотермический пик, который в диапазоне 245—375 °С прерывается эндотермическим углублением. Природу данного пика, с учетом траекторий DTG- и TG-линий в окрестности этой температуры, возможно, следует отнести к взаимодействию в системе (PbS + PbO + PbSO₄) с образованием более основных сульфатов. Так, увеличение серы до вышеуказанного значения (см. рис. 3, б) привело к росту амплитуд эндотермических пиков, образованных на DTA-кривых в области 60—120 °С. Увеличились также высоты пиков экзотермических эффектов взаимодействия серы с сульфатом свинца с образованием SO₂.

Все испытанные нагревом пробы (см. рис. 3), состоящие из шлама и серы, в одних и тех же пределах температур (760—780 °С) расплавились. Механизм этих термических переходов у данных образцов един, поскольку одинакова сама динамика поглощения тепла при плавлении.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования термических характеристик систем пыль—S, кек—S, шлам—S термogrавиметрическим методом анализа показана применимость элементарной серы для их сульфидизации. Выявлено, что начало взаимодействия во всех системах протекает после фазового превращения элементарной серы (>112 °С) и перехода ее в газообразное состояние. С повышением температуры реакции сульфидирования ускоряются. Близость температур взаимодействия разных кислородных соединений свинца в техногенных отходах с серой подтверждает, что механизм сульфидирования является общим и относится к разрыву связи свинец—кислород.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сыдыков А.О., Серикбаева А.К., Дуйсенбаева С.Е. и др. // Комплексная переработка минерального сырья Казахстана / Под ред. А.А. Жарменова. Алматы: Фолиант, 2008. Т. 7. С. 322.
2. Абайдилин М.С. Комплексная переработка свинцовых шламов медного производства с получением

- солей свинца, перрената аммония и радиогенного осмия: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Алма-Ата: ИМиО, 2006.
3. *Шерембаева Р.Т., Бектурганов Н.С. Хаирова Г.К., Альжанова Х.А.* // Физико-химические и технологические вопросы металлургического производства в Казахстане: Сб. науч. тр. Алматы: Наука, 2002. Кн. 2. С. 401.
 4. *Самсонов Г.В., Дроздова С.В.* Сульфиды. М.: Металлургия, 1972.
 5. *Сыдыков А.О., Серикбаева А.К.* // Компл. перераб. минер. сырья. 2006. № 4. С. 47.
 6. *Yuan Wenyi, Li Jinhui, Zhang Qiwu et al.* // J. Powder Technol. Vol. 230. P. 63.
 7. *Садыков М.Ж., Луганов В.А.* // Изв. вузов. Цв. металлургия. 1988. № 6. С. 52.
 8. *Цветков А.И., Вальяшихина Е.П., Пилюян Г.О.* Дифференциальный термический анализ карбонатных минералов. М.: Наука, 1964.
 9. *Фекличев В.Г.* Диагностические константы минералов: Справочник. М.: Недра, 1989.
 10. *Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розинова Е.Л.* Термический анализ минералов и горных пород. Л.: Недра, 1974.
 11. Комплексная переработка минерального сырья Казахстана: Состояние, проблемы, решения: Сборник / Под ред. А.А. Жарменова. Астана: Фолиант, 2008. Т. 7..
 12. *Serikbayeva A.K., Berdikulova F.A., Sydykov A.O.* // Int. J. Chem. Sci. 2014. Vol. 12(1). P. 121.
 13. *Серикбаева А.К.* // Поиск. Сер. естеств. и техн. наук. 2013. № 3. С. 36.

УДК 669.783

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ГЕРМАНИЙСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ ПАВЛОВСКОГО БУРОУГОЛЬНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

© 2014 г. **И.Н. Танутров, М.Н. Свиридова, А.А. Бабушкин**

Институт металлургии (ИМЕТ) УрО РАН, г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 8.02.13 г., подписана в печать 6.06.13 г.

Исследованы физико-химические свойства германийсодержащего сырья Павловского месторождения (угля, алевролита) и вторичного материала (шлака слоевого сжигания угля) с целью разработки современной технологии получения германиевых концентратов.

Ключевые слова: комплексная переработка, германийсодержащее сырье, переработка вторичного сырья, физико-химические свойства.

There were investigated physical and chemical properties of germanium-contained raw materials of Pavlovsk deposit (coal, aleurolite) and secondary material (slag of stratified burning of coal) for the purpose of modern technology development in respect of germanium concentrates receiving.

Key words: integrated reprocessing, germanium-contained raw materials, treatment of secondary raw materials.

В настоящее время участок германийсодержащего сырья (угля и алевролита) в составе Павловского бурогоугольного месторождения является ос- новной базой производства первичного германия в России [1]. Это месторождение, расположенное в Приморском крае, по своим запасам относится

Танутров И.Н. – докт. техн. наук, гл. науч. сотр. ИМЕТ УрО РАН (620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101).
Тел.: (343) 232-90-93. E-mail: intan38@live.ru.

Свиридова М.Н. – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. того же института. Тел.: (343) 232-90-80.
E-mail: marina-sviridova@list.ru.

Бабушкин А.А. – аспирант этого института. Тел.: (343) 323-90-66. E-mail: intan38@live.ru.