

Б. Б. БЕЙСЕМБАЕВ Б. К. КЕНЖАЛИЕВ
В. И. ГОРКУН О. Ю. ГОВЯДОВСКАЯ
М. М. ИГНАТЬЕВ

**ГЛУБОКАЯ ПЕРЕРАБОТКА
СВИНЦОВО-ЦИНКОВЫХ
РУД И ПРОМПРОДУКТОВ
С ПОЛУЧЕНИЕМ ПРОДУКЦИИ
ПОВЫШЕННОЙ ТОВАРНОСТИ**

Pb - Zn

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ И ОБОГАЩЕНИЯ

**Б. Б. БЕЙСЕМБАЕВ, Б. К. КЕНЖАЛИЕВ,
В. И. ГОРКУН, О. Ю. ГОВЯДОВСКАЯ, М. М. ИГНАТЬЕВ**

**ГЛУБОКАЯ ПЕРЕРАБОТКА
СВИНЦОВО-ЦИНКОВЫХ РУД
И ПРОМПРОДУКТОВ
С ПОЛУЧЕНИЕМ ПРОДУКЦИИ
ПОВЫШЕННОЙ ТОВАРНОСТИ**

Алматы
«Ғылым»
2002

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE
OF REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
NATIONAL ACADEMY OF SCIENCE OF REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
INSTITUTE OF METALLURGY AND ORE BENEFICATION

**B. B. BEISEMBAEV, B. K. KENZHALIYEV,
V. I. GORKUN, O. U. GOVYADOVSKAYA, M. M. IGNATYEV**

**DEEP PROCESSING
OF LEAD-ZINC ORES
AND INTERMEDIARY PRODUCTS
WITH RECEIVING OF PRODUCTS
WITH INCREASED MARKETABILITY**

Almaty
«Gylym»
2002

УДК 669.536-669.(043.3)
669.334.3

Ответственный редактор
академик НАН РК **С.М. КОЖАХМЕТОВ**

Рецензенты:
доктор технических наук, профессор **В. А. ЛУГАНОВ**,
доктор технических наук, профессор **А. Н. ЗАГОРОДНЯЯ**

*Утверждено к печати Ученым Советом
Института металлургии и обогащения МОН РК*

**Бейсембаев Б. Б., Кенжалиев Б. К», Горкун В. И.,
Говядовская О. Ю., Игнатъев М. М.**

Глубокая переработка свинцово-цинковых руд и промпродуктов с получением продукции повышенной товарности. - Алматы, Былым, **2002. - 220 с.**

ISBN 9965-07-189-6

Монография посвящена теоретическому обоснованию и созданию рациональных технологий переработки некондиционных свинцово-цинковых руд на примере месторождения Коксу методами геотехнологии, а также сульфидных с иштцово-цинковых промпродуктов обогащения на примере месторождения Жайрем с применением способа сульфатизации концентрированной серной **КИСЛОТОЙ**.

ISBN 9965-07-189-6

© Бейсембаев Б. Б., Кенжалиев Б. К.,
Горкун В. И., Говядовская О. Ю.,
Игнатъев М. М., 2002

UDK 669.536-669.(043.3)
669.334.3

Responsible editor

Academitian of NAN RK *S. M. KOZHAKHMETOV*

Reviewers:

doctor of technical sciences, professor *V. A. LUGANOV*,
doctor of technical sciences, professor *N. ZAGORODNYAYA*

**Beisembaev B. B., Kenzhaliyev B. K., Согкии V. I.,
Govyadovskaya O. U., Ignatyev M. M.**

Deep processing of lead-zinc ores and intermediary products with receiving of products with increased marketability. - Almati: Gylym, 2002. - 220 p.

ISBN 9965-07-189-6

Monograph is devoted to theoretical basing and establishing of efficient technologies of unconditioned lead-zinc ore processing, on the example of Koku deposit, by the methods of geotechnology and also sulphide lead-zinc intermediary products of enriching, on the example of Zhairemski deposit, using method of sulphidization by the concentrated sulphuric acid.

ISBN 9965-07-189-6

© Beisembaev B. B., Kenzhaliyev B. K.,
Gorkun V. I., Govyadovskaya O. U.,
Ignatyev M. M., 2002

ПРЕДИСЛОВИЕ

Перспективные направления развития цветной металлургии Республики Казахстан предусматривают создание и широкое применение технических средств и технологий для комплексного и более полного извлечения полезных компонентов из бедных и сложных по химическому и фазовому составу руд месторождений различных регионов.

В этой связи актуально создание методов переработки руд способами подземного и кучного выщелачивания (геотехнологии) отвалных забалансовых, некондиционных и потерянных в недрах руд, которые позволят, не производя большого объема тяжелых дорогостоящих горных работ, получать металл непосредственно из руды.

На территории Республики имеется множество месторождений свинцово-цинковых руд, на которых добыча металлов возможна с применением процессов подземного и кучного выщелачивания. К ним относятся в первую очередь руды Лениногорского, Зыряновского, Карагайлинского, Жайремского, Текелийского, Коксуского и отвалы ряда других месторождений. Однако до настоящего времени сведения промышленном применении способов подземного и кучного выщелачивания для извлечения металлов из свинцово-цинковых руд отсутствуют. В этом направлении ведутся немногочисленные исследования, в том числе в России - Северо-Кавказском горно-металлургическом институте (г. Владикавказ), в Казахстане - Институте металлургии и обогащения МОН РК (г. Алматы).

В металлургическую отрасль Казахстана вовлекаются также все более сложные по составу, низкосортные свинцово-цинковые руды. Обогащение их традиционными методами флотации приводит к значительному снижению технико-экономических показателей, вследствие

образования большого количества бедных промпродуктов.оборот и накопление их в схеме обогащения сопровождается высокой циркуляционной нагрузкой, снижением извлечения металлов в концентраты и загрязнением окружающей среды.

Переработка подобных промпродуктов существующими способами не эффективна из-за низкого содержания в них цветных металлов и сложного минералогического состава.

Решение проблемы переработки бедных и сложных по химическому и фазовому составу свинцово-цинковых руд методами геотехнологии и использование увеличивающихся запасов бедных промпродуктов и отходов обогащения этих руд актуально с позиций расширения сырьевой базы производства металлов, комплексного использования сырья и охраны окружающей среды.

В монографии представлены материалы по изучению процесса перюляционного (аналога подземного и кучного) выщелачивания свинцово-цинковых руд на примере месторождения Коксу. Изложены также результаты исследования процесса сульфатизации бедных промпродуктов обогащения свинцово-цинковой руды, на основании которых созданы рациональная комбинированная технологическая схема их переработки и устройство для сульфатизации промпродуктов.

Монография имеет практическую значимость и представляет большой интерес для специалистов научно-исследовательских институтов, работников предприятий, проектных учреждений и может быть использована в качестве учебного пособия для химико-технологических, металлургических и геологических специальностей.

PREFACE

Perspective directions of non-ferrous metallurgy development of the Republic of Kazakhstan provide establishment and broad application of technical means and technologies for the complex and more complete extraction of useful components from pure and complex by chemical and silicate composition ores from deposits of different regions.

It is actual in connection with establishment of ore processing methods by the techniques of underground and heap leaching (geotechnologies) of dump waste lean, unconditioned and lost in depths ores, which will allow without doing a great deal of work of heavy expensive mining to receive metal directly from ores.

There are many deposits of lead-zinc ores on the territory of the Republic of Kazakhstan on which recovery of metals is possible with the utilization of the processes of underground and heap leaching. Primarily ores of Zyryanovski, Karagailinski, Zhairemski, Tekeliiski, Koksuski deposits and dumps of other deposits belong to them. But up to this time information concerning industrial utilization of the methods of underground and heap leaching for metals' extraction are absent. Few in number investigations are made in this direction, including that in Russia - on Northern-Caucasian mining Institute (city of Vladikavkaz), in Kazakhstan - at the Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation (city of Almaty).

Also the more and more complex by composition low-quality lead-zinc are drawn into metallurgical branch of Kazakhstan. Enriching of them traditional methods of flotation leads to the considerable lowering of technical-economical indexes because of the formation of large quantity of lean intermediary products. Return

and collection of them in the schematic is accompanied by high circulation load, by lowering of metals' extraction into concentrates and by environment pollution.

Processing of similar intermediary products by the existing methods is not effective because of low concentration of metals in them and complex mineralogical composition.

Solution of the problem of processing of lean and complex by chemical and phase composition of lead-zinc ores by the methods of geotechnology and utilization of the increasing resources of lean intermediary products and wastes of enriching of these ores is actual from the point of view of enlarging of raw materials base for metals' production, complex utilization of raw materials and environment protection.

Materials in study of the process of percolation (analogues with underground and heap) leaching of lead-zinc ores on the example of the deposit Koksü are given in this book. Results of the investigations of sulphatization process of lean intermediary products of lead-zinc ores enriching on the base of which is established rational combined technological schematic of their processing and equipment for sulphatization of intermediary products.

This book has practical value and represents significant interest for the specialists of scientific-research Institutes, workers of enterprises, project organization, and can be used as textbook for chemical-technological, metallurgical and geological specialities.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ СВИНЦОВО-ЦИНКОВЫХ РУД МЕТОДАМИ ПОДЗЕМНОГО, КУЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ И ПРОМПРОДУКТОВ ИХ ОБОГАЩЕНИЯ

1. Подземное и кучное выщелачивание отвалных забалансовых, некондиционных и потерянных в недрах руд

В настоящее время наиболее широкое применение в мировой практике получило подземное и кучное бактериально-химическое выщелачивание меди и урана из руд и отвалов. Основными регионами, на территории которых широко используются подземное и кучное выщелачивание руд, являются США, страны африканского континента, Австралия [16]. Объясняется это благоприятными природными условиями и удачным для выщелачивания типом медных руд.

В США известно свыше 20 рудников, на которых производят выщелачивание меди из отвалов и подземных выработок [16, 25, 26, 31, 36, 55, 117, 148], на 14 из них осуществляется кучное выщелачивание.

Широкое применение подземного и кучного выщелачивания в США объясняется тем, что возможность рентабельно перерабатывать низкосортное сырье приобретает в настоящее время особое значение в связи с уменьшением среднего содержания меди в рудах. В США оно составляло в 1930 году - 0,74 %, в 1967 - 0,63, в 2000 - 0,5. Аналогичное снижение содержания меди наблюдается также в медных рудах месторождений СНГ и, в частности, Казахстана.

В Республике Казахстан примером удачного применения кучного выщелачивания служит Николаевское месторождение в Восточном Казахстане с отвалами медно-колчеданных руд. Добавление серной кислоты в процесс выщелачивания здесь сведено к минимуму, благодаря образованию ее в процессе естественного окисления пирита.

В настоящее время на территории Балхашского горно-металлургического комбината работает опытно-промышленная установка кучного выщелачивания на рудах Коунрадскош месторождения. Результаты проведенных опытно-промышленных испытаний кучного выщелачивания

окисленных руд Актогайского месторождения позволили впервые в практике работы геологоразведочных организаций утвердить окисленные руды в качестве балансовых и снизить себестоимость геологоразведочных работ более чем на миллион рублей. Вовлечение руд окисленной зоны позволяет увеличить запасы руды месторождения Актогай на сотни миллионов тонн, а также уменьшить сроки освоения месторождения за счет извлечения меди из вскрышных пород кучным выщелачиванием.

Применение кучного выщелачивания на других месторождениях СНГ также даст большой экономический эффект. Так, например, на Коунрадском руднике в настоящее время находится несколько десятков миллионов тонн забалансовой руды со средним содержанием меди 0,3 %, а в хвостохранилищах Балхашского ГОКа накопилось более 200 млн т отходов обогатительной фабрики, содержащих медь и другие ценные металлы. Добыча меди подземным выщелачиванием (в незначительных масштабах) производится на Дегтярском и Блявинском рудниках на Урале [94, 96, 118]. Чрезвычайно важное значение приобретают методы бактериально-химического (микробиологического) выщелачивания металлов из рудных минералов [4, 10-15, 28, 94, 96, 109, 117, 118, 137]. В настоящее время бактериальное выщелачивание применяется или находится на стадии разработки не только для медных, но и для других сульфидных минералов.

Известны исследования, проводимые в области подземного и кучного выщелачивания мышьяка, кобальта, висмута, титана и золота [13, 22, 24, 33, 34, 56, 59, 106, 118, 132, 171, 172, 174, 223].

Подземное химическое выщелачивание урана с помощью системы скважин и горных выработок применяется в Канаде, США, Франции, СССР, СНГ, Португалии и других странах. В США первое промышленное применение подземного выщелачивания урана было осуществлено в штате Техас в 1975 г. [5, 6, 9, 17, 20, 27, 37, 39, 126, 174].

Предложен метод подземного химического выщелачивания железа [154], которое должно осуществляться с помощью сернистого газа, закачиваемого в недра через нагнетательные скважины одновременно или вслед за откачкой воды.

Проведенный обзор литературных данных по подземному и кучному выщелачиванию показывает, что наиболее широкое применение

эти процессы получили при переработке медных, урановых и золото-содержащих руд. Находятся на стадии разработки или опытно-промышленных испытаний методы подземного и кучного выщелачивания некоторых редких и рассеянных металлов.

В России химическое выщелачивание свинца и цинка из бедных и забалансовых руд изучалось в Северо-Кавказском горно-металлургическом институте, хотя необходимость вовлечения в промышленное производство их назрела уже давно [153, 154]. На основании разработок ИМиО НАН РК проведены опытно-промышленные испытания процессов перколяционного (как аналога подземного) выщелачивания сульфидной свинцово-цинковой руды месторождения Западное Текели. Испытания проводились по двум технологическим схемам: с использованием в качестве растворителя хлорного железа, кислого гипохлорита натрия [63, 206]. В ФРГ испытывали подземное бактериальное выщелачивание остаточных сульфидных Cu-Zn руд в выработанном месторождении [23].

Для целей подземного и кучного выщелачивания подбираются, как правило, участки, особо неблагоприятные для отработки обычными горными способами или потерянные при добыче, а также забалансовые и отвальные руды. Химический состав в подобных рудах может быть самым разнообразным - от чисто сульфидных, с незначительным содержанием карбонатов, до окисленных - с высоким содержанием кремнезема и карбонатов. На участках, затронутых естественными эндогенными окислительными явлениями, свинец, цинк и другие металлы могут находиться в виде сульфатов.

Что касается окисленных руд с высоким содержанием карбонатов, то свинец и цинк в таких рудах находятся в основном в виде церуссита $PbCO_3$ и смитсонита $ZnCO_3$. Выщелачивание подобных руд трудностей не представляет и может осуществляться соляной и серной кислотами при добавлении в раствор хлорида натрия. Несколько более сложным является выщелачивание окисленных руд, в которых цинк находится в виде силиката - каламина, а свинец в виде плюмбоярозита или крокоита.

Значительно более сложным представляется процесс выщелачивания сульфидов свинца и цинка. Как правило, в этих случаях галенит и, особенно, сфалерит ассоциированы с пиритом. Возникает проблема

подбора эффективных растворителей для перевода свинца и цинка в растворимые соединения. Для этого необходимо исходить из следующих требований к ним [117]: максимально возможное избирательное выщелачивание полезных компонентов из руд; отсутствие вторичных реакций между вмещающими породами и растворами с образованием нерастворимых осадков или избыточных газов, которые могли бы закольматировать поры в рудном теле.

Известно [23, 63, 153, 206], что для выщелачивания сульфидов можно применять растворители: серную, азотную, соляную кислоты, растворы сульфата железа (III), хлоридов металлов (имеющих в своем составе металлы высшей степени окисления - это хлориды меди и железа), нитратов железа и аммиака при одновременном окислении сульфидов кислородом.

При взаимодействии с серной кислотой сульфид свинца переходит в нерастворимый сульфат, который остается в руде. Очевидно, что серная кислота не может быть использована как коллективный растворитель для сульфидов свинца и цинка.

Растворы сульфата железа (III) можно применять для выщелачивания руд с невысоким содержанием основных породообразующих минералов. В водной среде растворы сульфата железа (III) подвергаются гидролизу, поэтому на практике их подкисляют.

Действие раствора $Fe_2(SO_4)_3$ на сульфид цинка изучалось многими исследователями, которыми сделаны выводы о хорошей растворимости сфалерита в растворах сульфата железа (III). Галенит в этом реагенте сульфатизируется и остается в руде в форме Pb_3O_4 [127, 128, 218].

Азотная кислота и нитраты железа (III) являются сильными окислителями. При медленном окислении в разбавленных азотнокислых растворах сера сульфидов почти полностью окисляется до сульфат-иона.

Известны работы по изучению взаимодействия сульфидов с азотной кислотой и показана возможность ее применения в качестве растворителя сульфидов [156]. Однако предложенный метод гидросульфатизации сульфидных медно-цинковых концентратов очень сложно применить в условиях подземного выщелачивания. Процесс требует тщательной герметизации вследствие выделения нитрозных газов. Для бедного сульфидного сырья рекомендуется применять нитраты щелочных и щелочноземельных металлов, добавляя их в водные растворы серной кислоты [157, 158].

Соляная кислота является более сильным растворителем, чем серная. Но высокая стоимость, трудность транспортировки, требования экологии сдерживают применение этого реагента. Рекомендуется использовать для выщелачивания потерянных и некондиционных руд растворы хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов, подкисленные серной кислотой [157, 158].

Эффективным растворителем полиметаллического сырья могут быть щелочи. Проведенные в СНГ и за рубежом исследования по автоклавному щелочному выщелачиванию различных концентратов и промпродуктов показали их перспективность [50, 175]. Однако применению щелочей в геотехнологических процессах препятствуют обратимость и чрезвычайно низкая скорость взаимодействия щелочей с сульфидами в обычных условиях.

Предложено использовать для выщелачивания сульфидных полиметаллических концентратов аммиак. В США имеется разработка, по которой твердый сульфидный материал можно выщелачивать водными растворами, содержащими $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в присутствии несущего кислород газа [38]. В условиях подземного выщелачивания применение аммиака для выщелачивания сульфидов нежелательно, так как процессы идут в сложных условиях, аммиак не регенерируется и связывается серой в сульфат аммония.

Имеются сведения по растворению сульфидов тяжелых металлов рядом хлоридных соединений [221]. Сульфиды тяжелых металлов могут быть переведены в растворы, содержащие свободный хлор, при этом довольно быстро окисляющийся пирит образует сульфат, а галенит растворяется с образованием элементной серы [210]. Однако применение этого растворителя будет затруднено, так как потребует специального получения газообразного хлора и организации дополнительных мероприятий по технике безопасности.

Известен патент на процесс растворения тонкоизмельченной серой или обожженной руды раствором SiCl_2 и NaCl [29, 30]. Однако применение хлорной меди в качестве растворителя нерационально из-за высокой стоимости и использования для регенерации хлора.

Хорошо известным растворителем сульфидов, окисляющим ион серы до элементного состояния, является водный раствор хлорида трехвалентного железа. Сульфиды свинца и цинка также хорошо раство-

ряются в хлорном железе, при этом переход балластного двухвалентного железа в раствор незначителен [212, 216, 220].

Процесс растворения измельченных минералов галенита, сфалерита, свинцово-цинковых концентратов и руд детально исследованы в [48, 52, 122, 215-217]. Обобщив результаты ряда исследований по растворению сульфидов и известные из аналитической химии данные, авторы работы [216] констатировали, что галенит и сфалерит можно перевести в раствор с помощью растворителей: $\text{FeCl}_2 + \text{NaCl}$; $\text{CuSO}_4 + \text{NaCl}$; $\text{CuCl}_2 + \text{NaCl}$; $\text{CuCl}_2 + \text{HCl} + \text{NaCl}$; $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$.

В Институте металлургии и обогащения НАН РК разработан способ подземного выщелачивания сульфидных свинцово-цинковых руд низкоконцентрированными растворами хлорного железа [206].

Недостатками этого растворителя являются: поддержание довольно высокой кислотности для обеспечения устойчивости хлорного железа, наличие ионов Fe (II) и Fe (III) мешают выделению ценных компонентов (Pb и Zn) в виде селективных или коллективных продуктов; регенерация дорогостоящего хлорного железа усложняет процесс.

Известен ряд примеров успешного применения щелочных растворов гипохлорита натрия для селективного выщелачивания свинцовоцинковых концентратов [35, 44, 107, 111, 112] и молибденовых продуктов. В Северо-Кавказском горно-металлургическом институте разработан процесс подземного выщелачивания бедной сульфидной свинцово-цинковой руды нейтральным раствором гипохлорита натрия [153, 154], в Институте металлургии и обогащения НАН РК - кислым [63]. К недостаткам использования гипохлорита натрия как растворителя можно отнести низкую скорость перевода металлов в раствор.

Перечисленные выше исследования процессов перколяционного (подземного) выщелачивания относятся к сульфидным свинцовоцинковым рудам. В то же время в литературе отсутствуют данные по подземному выщелачиванию свинцово-цинковых руд смешанного типа, содержащим преимущественно окисленные минералы.

Свинцово-цинковое месторождение Коксу, являющееся объектом нашего исследования, относится к полиметаллическому типу, так как в нем наряду с галенитом, сфалеритом присутствуют халькопирит и в значительных количествах окисленные минералы свинца и цинка: церуссит, англезит, смитсонит, каламин, гидроцинкит. Характерной

особенностью руды является низкая способность к флотационному обогащению. Поэтому представлялось целесообразным использовать для извлечения свинца и цинка метод подземного выщелачивания и получить соответствующие товарные продукты.

Все растворители, описанные ранее, можно применять как для сульфидных, так и для смешанных свинцово-цинковых руд с различным соотношением окисленных и сульфидных минералов. Однако при использовании вышеперечисленных растворителей, за исключением HCl и растворителей с добавлением NaCl для перевода сульфата свинца в раствор в форме хлоридных комплексов, весь PbSO₄ остается в руде. Кроме того, с применением коллективных растворителей при выщелачивании получаются растворы, содержащие Pb²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Al³⁺ и другие примеси. Возникает сложная проблема переработки таких растворов с целью получения товарных свинцовых, цинковых продуктов.

Как упоминалось ранее, скорость растворения сульфидов свинца и цинка в таких растворителях, как хлорное железо в присутствии хлорида натрия, различна. Сказанное выше дало основание для предположения о малой эффективности процесса коллективного выщелачивания металлов. В связи с этим нами была поставлена цель разработки технологической схемы селективного выщелачивания, в которой предполагалось на I этапе извлечение цинка слабыми растворами серной кислоты, а затем - свинца раствором хлорида натрия. В этом случае при сернокислотном выщелачивании свинцовых минералов, в том числе и галенита, будет образовываться нерастворимый сульфат свинца, который на втором этапе будет растворяться в нейтральных хлоридных растворах.

По мере вымывания из руды основного количества сульфатного свинца возникает необходимость введения в раствор хлорида натрия серной или соляной кислоты в качестве интенсифицирующего агента. Это, в свою очередь, ставит задачу проведения физико-химических исследований с целью выбора наиболее эффективной интенсифицирующей добавки в процессе хлоридного выщелачивания свинца.

Для определения оптимальных параметров подземного выщелачивания необходимо было провести специальные исследования на перколяционной установке, моделирующей механизм подземного и кучного выщелачивания в условиях просачивания растворов через

естественные трещины, поры или сквозь раздробленную взрывом массу руды.

Характерной особенностью растворов после подземного и кучного выщелачивания руд цветных металлов является наличие разнообразных компонентов и вместе с тем их низкая концентрация. Извлечение металлов из подобных растворов связано с большими технологическими затруднениями и не всегда оправдано экономически. С этой целью определены наиболее целесообразные способы выделения из товарных растворов свинца и цинка в виде кондиционных продуктов.

Проведенные исследования и опытно-промышленные испытания позволили составить технологический регламент на проектирование промышленного участка подземного выщелачивания на месторождении Коксу.

2. Переработка промпродуктов обогащения свинцово-цинковых руд

Обогащение сложных по минералогическому составу, труднообогатимых полиметаллических руд традиционными методами флотации приводит к значительному снижению технико-экономических показателей вследствие образования большого количества некондиционных промпродуктов, выход которых составляет около 4 % от общего веса руды. Они содержат 3-8 % свинца и 6-25 - цинка. Возникает необходимость переработки подобных промпродуктов при частичном или полном выводе их из схемы обогащения, что повысит качество селективных концентратов и технико-экономические показатели процесса флотации.

Известны способы переработки сульфидного полиметаллического сырья: пирометаллургические; гидрометаллургические (выщелачивание при нормальных условиях различными реагентами, автоклавное и микробиологическое); комбинированные химико-металлургические.

Удовлетворительные пирометаллургические способы переработки коллективных свинцово-цинковых концентратов и промпродуктов, содержащих 3-15 % свинца и 6-25 - цинка, сложных по минералогическому составу, и труднообогатимых полиметаллических руд отсутствуют.

Известный способ плавки свинцово-цинковых концентратов в агрегате КИВЦЭТ-ЦС [129, 204] позволяет достаточно полно извлекать свинец в металл, только из богатых по свинцу концентратов. При переработке бедных свинцово-цинковых материалов свинец распределяется по нескольким продуктам (черновой металл, возгоны, штейн, шлак) и его извлечение в возгоны и черновой металл будет низким.

Известен процесс шахтной плавки свинцово-цинковых концентратов по способу “Империал Смелтинг”. Процесс этот применим к концентратам, содержащим 35-40 % цинка и до 20 – свинца. Значительное снижение содержания цинка затрудняет конденсацию его в жидкий металл [32, 134].

Фирмой “Оутокумпо” (Финляндия) разработан и запатентован процесс взвешенной плавки свинцовых концентратов. Сырые концентраты с содержанием 40-75 % свинца смешивают с флюсами и пылями электропечи. Шихту после сушки вместе с пылями подают на плавку, которая протекает за счет экзотермической реакции окис В СССР был разработан принципиально новый способ плавки сульфидных руд и концентратов в жидкой ванне (ПЖВ), барботируемой кислородсодержащим дутьем [45, 79, 203].

Применение способов [32,129,134,-179,204] для переработки коллективных свинцово-цинковых промпродуктов ограничено, в основном, составом сырья, а применение способа плавки в печи [45, 79, 203] сложностью и многостадийностью операций.

В последнее время получают распространение гидрометаллургические процессы вскрытия сульфидных материалов. На данном этапе в разных странах мира накоплен большой опыт по использованию автоклавных процессов в гидрометаллургии.

Известно комплексное исследование обогащения руд и автоклавной переработки промпродуктов, выделенных из медно-цинковых руд Сибайского месторождения. Сульфидный материал обрабатывали в автоклаве серной кислотой (отработанным цинковым электролитом) при 110 °С и парциальном давлении кислорода 0,4 мПа в течение 3-5 ч. Сульфид цинка селективно переходил при этом в сульфатную форму, сульфид меди практически не растворялся, а серу получали в элементном виде [185]. Аналогичные исследования переработки медно-цинкового промпродукта в автоклаве проводили в Унипромеди [139, 149].

В литературе известны автоклавные способы переработки сульфидных полиметаллических материалов за рубежом. Фирма “Оутокумпу” (Финляндия) предлагает выщелачивание промпродуктов в слабокислом растворе при 130-180 °С [139]. На руде месторождения Макартур ривер в Северной Австралии проведены укрупненные испытания технологии непрерывного проточного кислотного автоклавного выщелачивания цинково-свинцовых концентратов [92]. Автоклавное аммиачное выщелачивание комплексных медно-свинцово-цинковых руд и концентратов исследовалось в Бирмингемском университете (Великобритания), при этом была достигнута селективность по отношению к железу и образование стойких аммиакатов меди и цинка [19]. В области производства цинка свои достижения зарубежные специалисты связывают с развитием автоклавного способа переработки цинковых концентратов - “Шеррит-Коминко” [177].

Гидрометаллургические способы переработки полиметаллических сульфидных материалов в автоклавах заслуживают внимания. Однако при своих достоинствах: высокое, комплексное извлечение металлов и без газовыделений, эти способы имеют недостатки: большой расход электроэнергии, выщелачивающих реагентов, кислорода; сложность аппаратуры и протекание побочных реакций, которые усложняют дальнейшие процессы извлечения металлов из продуктов выщелачивания.

Исследования многих зарубежных фирм и научно-исследовательских центров стран СНГ направлены на разработку эффективных гидрометаллургических способов переработки сульфидных полиметаллических материалов в условиях нормального давления.

Как известно, до настоящего времени гидрометаллургические способы переработки свинцового сырья пока еще не нашли промышленного применения. Наиболее изучен гидрометаллургический способ извлечения свинца из галенитового концентрата выщелачиванием хлорным железом с последующим выделением свинца электролизом расплава солей, разработанный Горным Бюро США и прошедший полупромышленную проверку [196].

В Институте металлургии и обогащения МОН РК Республики Казахстан проведены исследования по переработке руд Николаевского месторождения растворами хлорного железа при температуре кипения. При этом основные ценные составляющие переходят в раствор, пирит не растворяется, а выделяется в виде ипритного концентрата с незначительным содержанием цветных металлов [213].

ВНИИЦветмет провел лабораторные испытания гидрометаллургических способов переработки свинцово-цинковых концентратов руды месторождения Жайрем, разработанных ранее для свинцовых концентратов. Свинец по этим способам выводится в виде чистого сульфата - селективного продукта, пригодного для переработки на действующих свинцовых заводах.

На опытной установке фирмы "Елкен Спигервакет" (Норвегия) производительностью 150 кг/сут проведены испытания по выщелачиванию коллективных медно-цинковых свинецсодержащих концентратов хлоридом [139]. Медь, цинк, свинец и серебро извлекались в раствор. Остаток после выщелачивания состоял из силикатов, пирита и элементной серы, а также золота, которое можно извлечь перед складированием остатка в отвал.

Применение в качестве выщелачивающих реагентов в условиях нормального давления хлоридов и нитратов Fe(II) недостаточно эффективно при вскрытии сульфидных материалов, имеющих сложное минералогическое строение и очень мелкие размеры зерен индивидуальных минералов. Кроме того, используемые подогретые реагенты обладают повышенной агрессивностью по отношению к аппаратуре.

Переработка коллективных концентратов и промпродуктов некоторых руд цветных металлов, полученных при обогащении, часто связана с большими трудностями, обусловленными сложностью вещественного состава и взаимной вкрапленностью сульфидов, требующих для полного вскрытия весьма тонкого измельчения. В настоящее время предложен ряд технологических схем для бактериального выщелачивания медных концентратов из флотационных концентратов, промпродуктов труднообогатимых руд обогатительных фабрик и металлургических заводов.

В Институте микробиологии и вирусологии Республики Казахстан проведены укрупненные испытания бактериального выщелачивания сульфидных свинцово-цинковых промпродуктов руды месторождения Западное Текели. Данный способ позволяет селективно извлекать металлы из промпродуктов флотации. Цинк накапливается в бактериальных растворах, а свинец из кека легко вымывается концентрированными растворами хлористого натрия или кальция [61].

Примером применения чанового микробиологического выщелачивания может служить переработка метакolloидных медно-цинковых концентратов, полученных при обогащении руды одного из месторождений СССР [173].

В Канаде для переработки сложных свинцовых концентратов с тонкой

взаимной вкрапленностью сульфидов и ассоциацией их с графитом предложена схема бактериального выщелачивания [173]. При этом достигается очистка свинцовых концентратов от меди и цинка. Однако для полного извлечения металлов в раствор необходимо измельчение концентрата до крупности 5 мк.

Опыты по непрерывному бактериальному выщелачиванию цинка из концентратов в чанах при плотности пульпы 40 % твердого через 60 часов показали, что концентрация цинка в растворе составила 25 г/дм³, а через 250 часов - 98. В других опытах была достигнута концентрация цинка в растворе 120 г/ дм³ при полном его извлечении [7].

Чрезвычайно важное значение в настоящее время имеют способы бактериально-химического выщелачивания металлов из рудных минералов [159]. Однако применение данных способов возможно только при создании необходимых условий для существования выведенных микроорганизмов, отсутствие которых во многих случаях приводит к отрицательным результатам и даже к гибели бактерий. Имеются разработки комбинированных методов переработки сульфидных свинцово-цинковых концентратов и промпродуктов.

В Институте Унипромедь разработана комбинированная схема, предусматривающая получение селективных свинцового и медного концентратов, выделение и гидрометаллургическую переработку медно-свинцового промпродукта [75].

Институтом "Гидроцветмет" предложены комбинированные обогатительно-гидрометаллургические способы переработки свинцово-цинковых концентратов, содержащих 7,2-9,9 свинца, 12,3-14,4 цинка, 10- 16 % железа, полученных при обогащении труднообогатимых руд [86].

Один из сравнительно простых в технологическом отношении, эффективных, широко распространенных методов вскрытия упорных труднорастворимых сульфидных минералов - процесс сульфатизации серной кислотой, который широко используется как в СНГ, так и за рубежом. Это объясняется, с одной стороны, относительно низким

уровнем цен на серную кислоту и высокоразвитой сернокислотной промышленностью в ряде стран.

Сульфатизация - основной метод вскрытия флюоритовых концентратов и получения фтористоводородной кислоты; используется также для вскрытия лопаритовых, монацитовых и других редкометалльных концентратов [87, 108]. В алюминиевой промышленности сульфатизация перспективна как метод вскрытия нефелиновых, алунитовых и других концентратов с целью комплексного извлечения всех ценных компонентов и для извлечения редких металлов из отходов глиноземного производства - так называемых бемитовых шламов [133, 176].

Сульфатизация предложена также для вскрытия урановых полиметаллических руд, содержащих титан, тантал, ниобий, редкие земли и другие металлы с суммарным содержанием ценных компонентов 1,7-2,0 % [160].

Процесс сульфатизации перспективен для вскрытия сложных сульфидных золотосодержащих концентратов [138].

Сульфатизация также широко применяется для переработки медеэлектролитных шламов [8, 164, 199]. Этот процесс позволяет достаточно полно извлекать цветные металлы. Ее применяют на предприятиях Японии, США, Канады, ЮАР, Финляндии для вскрытия медеэлектролитных шламов. В ряде случаев сульфатизацию совмещают с обжигом [124].

В СССР способ переработки полиметаллических руд с помощью серной кислоты впервые был разработан в 1923 году [205]. Было установлено, что при действии серной кислоты различной концентрации на свинцово-цинковый концентрат при 110-115 °С разрушается не только сульфид цинка, но и сульфид свинца, который сульфатируется легче и в большей степени, чем сульфид цинка [77, 103].

Если механизм взаимодействия окислов и ряда природных кислосодержащих солей с серной кислотой достаточно прост и подробно изучен, то для сульфидов эти процессы более сложны и недостаточно изучены. Так, установлено [77], что максимальная степень сульфатизации сфалерита наблюдается при температуре 200 °С. Повышение температуры приводит к снижению степени сульфатизации, что связано, по мнению автора, с расходом серной кислоты на окисление сероводорода.

На основе метода [13] предложена принципиальная схема сульфатизации с комплексным извлечением составляющих из пылей свинцового

завода. В отличие от предыдущих работ основное направление исследования - проверка возможности не только сульфатизации, но одновременной грануляции пылевидных материалов серной кислотой с получением мелких гранул и последующей сульфатизацией их в кипящем слое.

Во ВНИИЦветмете предложена технология сульфатизации полностью обожженного медно-цинкового промпродукта отработанным электролитом в кипящем слое [195]. Предложена также сульфатизирующая технология переработки цинковых кеков [193]. Исследована возможность гидрометаллургической переработки медно-свинцово-цинковых промпродуктов способом сульфатизации [194].

В Институте "Уралмеханобр" создана технология избирательной сульфатизации медно-цинковых промпродуктов, полученных в процессе доводки медных и цинковых концентратов обогатительных фабрик Среднего Урала [96].

Известны исследования по переработке труднообогатимых медно-цинковых руд [223]. Для повышения степени извлечения металлов из колчеданной медно-цинковой руды одного из уральских месторождений и улучшения качества концентратов предложена технология передела медно-пиритного продукта в отдельном цикле низкотемпературным (140-150 °С) сульфатизирующим обжигом.

Boliden Artiebolag разработал способ [161] обработки комплексных концентратов сульфидных руд с применением способа сульфатизации для перевода цветных металлов в сульфатную или оксисульфатную форму.

Фирма США Atlantic Richfield Co предлагает проводить сульфатизацию сульфидов цветных металлов (меди, никеля, кобальта и цинка), полученных флотацией сульфидных руд, путем обжига с карбонатами или бикарбонатами щелочных металлов при температуре выше температуры разложения сульфатов железа, но ниже температуры разложения сульфатов цветных металлов [163]. Примером промышленного внедрения сульфатизирующего обжига для переработки полиметаллических продуктов является металлургический завод Косака (Япония). Фирмой "Оутокумпу" (Финляндия) разработан метод сульфатизации

сульфидов цветных металлов путем обжига сульфидных продуктов при 680 °С [139].

Сульфатизация серной кислотой является одним из хорошо отработанных и проверенных на различных пылях свинцового производства способов, обеспечивающих высокое извлечение ценных компонентов в раствор и вывод мышьяка, хлора и фтора. За рубежом технологический режим и аппаратурное оформление процесса сульфатизации осуществляют различными способами: применяют как разбавленную, так и концентрированную серную кислоту, термическую обработку смеси пыли с кислотой как в неподвижном слое (спекание), так и при перемешивании, температурный режим выдерживают в интервале 120-500 °С.

В Казахстане известны аппаратурное решение процесса сульфатизации и использование ее в непрерывной технологии по переработке пылей в специализированных цехах на УК СЦК и Чимкентском свинцовом заводе [41, 89].

Таким образом, переработка подобного сырья традиционными пирометаллургическими методами и применение вышеперечисленных способов нерентабельны вследствие высоких требований к качеству сырья, сложности и многостадийности операций.

Одним из рациональных путей использования труднообогатимых полиметаллических руд является применение комбинированных методов, предусматривающих эффективное сочетание традиционных методов обогащения и новых химико-металлургических способов переработки различных низкокачественных концентратов, промпродуктов и отходов производства.

Одним из таких способов является сульфатизация серной кислотой сульфидных полиметаллических материалов, которая нашла промышленное применение лишь для пылей свинцово-цинкового производства. Для переработки сульфидных низкокачественных концентратов и промпродуктов обогащения полиметаллических руд в разрабатываемых технологиях используется, в основном, способ сульфатизации разбавленной серной кислотой в печах “кипящего слоя”, который до последнего времени не нашел промышленного применения по следующим причинам: разбавленная серная кислота не является эффективным реагентом для вскрытия сульфидных свинцово-цинковых промпродуктов; избыточный расход кислоты и применение высокой температуры

невыгодны с экономической точки зрения, а использование печей “кипящего слоя”, сопровождается большим пылевыносом, высоким расходом топлива и безвозвратной потерей серной кислоты, так как выходные газы имеют недостаточную концентрацию SO_2 для использования их в производстве серной кислоты.

Однако проводимые ранее теоретические исследования в области рационального использования процесса сульфатизации для вскрытия сульфидных минералов были недостаточны для более глубокого представления сульфатообразования в динамике его развития, так как проводились без использования комплекса современных физико-химических методов анализа и в изотермическом режиме.

В монографии приведены результаты исследований по изучению физико-химических закономерностей сульфатообразования при взаимодействии сульфидов металлов (PbS , ZnS , FeS_2 , CuFeS_2) с концентрированной серной кислотой в неизотермическом режиме с использованием современных физико-химических методов анализа [1, 21, 69, 70, 100, 115, 116]. На основании полученных физико-химических закономерностей разработан эффективный способ сульфатизации промпродуктов обогащения труднообогатимых свинцово-цинковых руд и предложено его аппаратное оформление [42, 43, 62, 66-68, 71, 72, 97-99, 135, 155].

В качестве объекта исследований выбраны свинцово-цинковые полупродукты, получающиеся при производстве коллективных концентратов по технологии обогащения, разработанной институтом “Казмехонобр” для полиметаллических руд месторождения Жайрем. Эти руды, по общему признанию, относятся к наиболее труднообогатимому сырью вследствие сложного химического, минералогического составов и повышенной способности к шламообразованию при их измельчении. Физико-химические исследования процесса сульфатизации проводились на природных минералах этого же месторождения: галените, сфалерите, пирите и халькопирите.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРКОЛЯЦИОННОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СВИНЦОВО-ЦИНКОВОЙ РУДЫ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СВИНЦА

1. Минералогический состав свинцово-цинковой руды месторождения Коксу

В качестве объекта исследования выбрана свинцово-цинковая руда месторождения Коксу, которое находится в Текелийской металлогенической зоне. Основные сульфидные минералы - сфалерит и галенит; второстепенные - халькопирит, пирротин и пирит; окисленные - церуссит, англезит, монгеймит, смитсонит, гидроцинкит, аурихальцит, каламин.

Распределение минералов в рудных залежах Коксу крайне неравномерно. Корреляционной зависимости между основными рудообразующими минералами - галенитом, сфалеритом и сульфидами железа не выявляется. Встречаются они в одних случаях обособленно друг от друга, в других - совместно, с переменным преобладанием одного над другим. Согласно данным, четкой зональности и строгой закономерности в изменении содержания рудообразующих минералов с глубиной и в пространстве не наблюдается.

На месторождении Коксу гипергенный галенит встречается в виде каемок, окружающих совместно с новообразованным мельниковит-пиритом зерна сфалерита в окварцованной породе, а также мелкозернистый галенит в сростании с буланжеритом, сфалеритом, редкой вкрапленностью пирита, пирротина, кальцита. Галенит содержит примеси сурьмы, серебра, цинка, меди, железа и таллия.

Фазовый состав руды (соотношение количества окисленных и сульфидных минералов свинца и цинка) значительно различается по горизонтам и колеблется от 90:10 до 35:65. Таким образом, руда месторождения Коксу относится к рудам смешанного типа.

2. Коллективное выщелачивание металлов из забалансовой свинцово-цинковой руды месторождения Коксу

Выщелачивание в подземном блоке целесообразно осуществлять лишь после того, как будет разработана технологическая схема процесса выщелачивания, выбран эффективный растворитель, определены оптимальные параметры процесса, так как подготовка подземного блока требует проведения значительного объема горных работ. Как известно, перколяционное выщелачивание руд является аналогом подземного выщелачивания и моделирует происходящие в нем процессы. Поэтому основные параметры определены в процессе перколяционного выщелачивания руды.

В работе исследовалось несколько проб руды месторождения Коксу с различным содержанием в них свинца и цинка. С целью выявления принципиальной возможности выщелачивания был исследован процесс перколяционного выщелачивания руды коллективным растворителем. Перколяционное выщелачивание свинцово-цинковой руды проводилось на укрупненной перколяционной установке. Перколяторы представляли собой цилиндрические емкости высотой 0,80 м и диаметром 0,17 м. В них загружалась дробленая до определенной крупности руда.

В качестве объекта исследования была использована забалансовая свинцово-цинковая руда месторождения Коксу. Химический состав исходной руды и руды после выщелачивания (мае. %) приведен ниже:

Компонент	Pb	Zn	Сн	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
Руда:						
исходная	0,26	0,13	0,04	4,37	77,20	11,22
после выщелачивания	0,17	0,05	0,022	3,49	79,97	11,05
Компонент	CaO	MgO	S _{общ.}	S _{SO₄}	Cd	C
Руда:						
исходная	0,83	2,09	0,36	0,10	<0,01	1,11
после выщелачивания	0,75	2,02	0,03	-	<0,001	0,37

Основную массу пустой породы составляет кремнезем. Характерным является низкое содержание железа и серы. Сумма оксидов кальция и магния невелика - 2,92 %, что является благоприятным фактором для выщелачивания кислотами, так как они являются основными

поглотителями кислоты.

В качестве растворителя для перевода полезных компонентов руды в раствор использован раствор, содержащий 200 г/дм^3 CaCl_2 и 5 г/дм^3 H_2SO_4 . Этот коллективный растворитель должен был обеспечить перевод в выщелачивающий раствор цинк, медь и свинец, так как одновременно происходит переход соединений свинца в сульфатную форму и растворение последнего хлоридом натрия с образованием анионных хлоридных комплексов свинца. Технологическая схема выщелачивания металлов приведена на рис. 1.

Для исследования использована измельченная руда крупностью - 20 мм и массой 12,5 кг. Режим выщелачивания соблюдался следующий: после пяти суток орошения плотностью $70 \text{ дм}^3/\text{т}$ следовала двухсуточная пауза.

В течение недели проводилось влагонасыщение руды, после чего определялась ее влагоемкость. На предварительном этапе выщелачивали с оборотом растворов для достижения максимально возможных концентраций свинца и цинка в течение 3,5 месяцев, после чего (с 75 орошения) был начат ежедневный вывод 10 % от объема раствора и замена его свежим. Перед каждым орошением концентрация серной кислоты составляла 5 г/дм^3 . Общая продолжительность выщелачивания составила 10 месяцев, из них 6,5 - с выводом растворов. Всего было проведено 217 циклов орошения, из них 143 - с выводом 10 % раствора и заменой его свежим.

Концентрация металлов в конце предварительного этапа выщелачивания перед выводом раствора составляла, г/дм^3 : Zn 3,26; Pb 1,92; Си 0,98. Средняя концентрация металлов в выводимых растворах, г/дм^3 : Zn 0,79; Pb 0,97; Си 0,19. Извлечение металлов в раствор за весь период выщелачивания, %: Zn 61,08; Pb 37,21; Си 47,49. Извлечение за 1 орошение (среднее), %: Zn 0,43; Pb 0,19; Си 0,33.

В процессе выщелачивания наблюдалось некоторое снижение скорости извлечения металлов в раствор и концентрации металлов в выводимых растворах, что является закономерным, поскольку с течением времени в процесс выщелачивания вовлекаются труднорастворимые минералы.

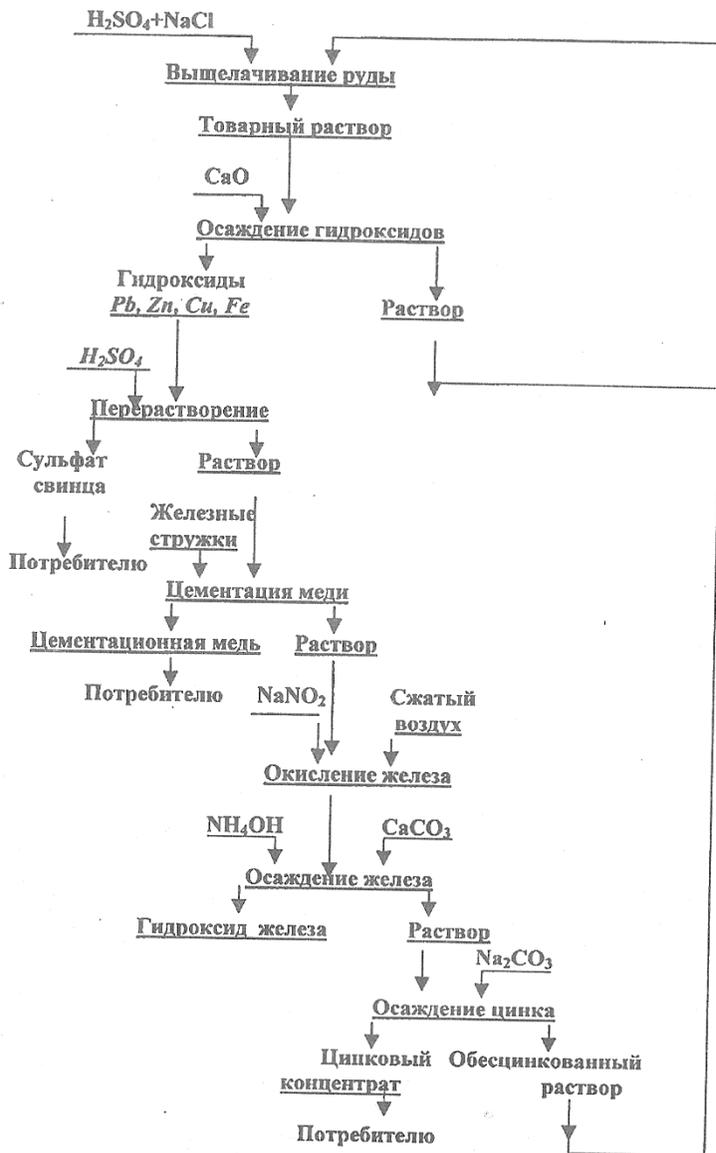
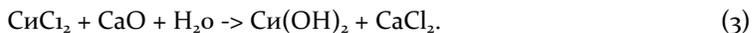
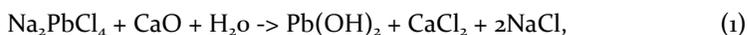


Рис. 1. Технологическая схема выщелачивания металлов из забалансовой руды месторождения Коксу

Как известно, извлечение металлов из низкоконцентрированных растворов сопряжено с большими затруднениями. В данном случае был выбран метод осаждения коллективного осадка гидроксидов цинка, свинца и меди. В качестве осадителя был использован прокаленный оксид кальция, активность которого, определенная по методу Мостовича [188], составила 99,60 %. При расчете необходимого количества осадителя учитывалось содержание в растворе железа, которое также осаждается в форме гидроксида.

Взаимодействие оксида кальция с соединениями свинца, цинка и меди описывается следующими уравнениями реакций (1-3):



Наряду с гидроксидами металлов образуются и гидроксихлориды.

Перерабатываемый раствор после выщелачивания имел следующий состав, г/дм³: РЬ 2,35; Zn 1,38; Си 0,70; Fe 0,56; рН 1,37.

Результаты опытов по коллективному осаждению гидроксидов из 100 см³ раствора приведены в табл. 1.

Суммарное количество металлов Zn, РЬ, Си в осадке составляет 26-30 %. Содержание, %: Zn 6,11-9,13; РЬ 8,99-16,64; Си 3,42-4,67. В фильтрате после осаждения содержались незначительные количества металлов. Степень осаждения, %: свинца-96-98, цинка-97-100, меди - 89-93. Железо переходит в гидроксидный осадок практически полностью: от 2,74 до 4,01 %.

Таблица 1. Показатели осаждения общего гидроксидного осадка из растворов после выщелачивания забалансовой руды месторождения Коксу

№ опыта	Состав раствора после осаждения, г/дм ³					Вес осадка, г	Состав осадка, %				Расход CaO, %
	Zn	РЬ	Си	Fe	рН		Zn	РЬ	Си	Fe	
1	0,04	0,07	0,06	0	7,47	1,400	9,13	16,64	4,67	4,01	106,02
2	0,04	0,05	0,08	0	7,58	1,525	7,87	14,26	4,47	3,67	130,89
3	Следы	0,04	0,07	Следы	7,58	2,045	6,11	8,99	3,42	2,74	141,36
4	0,04	0,09	0,05	Следы	7,38	1,6214	8,27	13,95	4,01	3,45	104,71

Согласно вышеприведенной технологической схеме, перерастворение осадка гидроксидов проводилось после декантации в серной кислоте, разбавленной в соотношении 1:1, при комнатной температуре и постоянном перемешивании до достижения pH 1,2. После эту полученный раствор и осадок анализировались на содержание Pb, Zn, Si, Fe. Цинк, медь и железо переходили при этом в раствор в виде сульфатов, а образующийся нерастворимый сульфат свинца оставался в осадке.

Приведенные ниже данные свидетельствуют, что при перерастворении коллективного гидроксидного осадка в растворе серной кислоты (1:1) полного перехода цинка, меди и железа в раствор не происходит, получающийся свинцовый концентрат содержит %: 60,54 Pb; 1,02 Zn; 5,22 Si; 0,20 Fe, что приводит к потерям 7,62 % Zn; 47 - Si и усложняет дальнейшую переработку свинцового концентрата:

Компонент	Pb	Zn	Si	Fe	pH
Содержание металлов, г/дм ³ :					
в исходном растворе	2,35	1,38	0,70	0,56	1,37
в растворе после осаждения гидроксидного осадка (ГО)	следы	0,04	0,05	следы	7,58
в растворе после перерастворения ГО	-	3,63	1,28	1,81	1,20
в промывной воде после перерастворения ГО	-	0,13	0,08	0,03	3,80
Содержание металлов в осадке					
после перерастворения, %	60,54	1,02	5,22	0,20	-

Полученный после перерастворения сульфатный раствор направлялся на цементацию меди, которую проводили при комнатной температуре и постоянном перемешивании раствора. Предварительно кислотность раствора доводилась серной кислотой до pH 0,80. В процессе использовался железный порошок, взятый в трехкратном количестве по отношению к стехиометрическому, предварительно активированный обработкой кислым раствором хлорида Fe (III). Продолжительность цементации - 2 ч. Содержание элементов в конечном растворе, г/дм³: Si - 0,06-0,10, Fe (II) - 2,84, Zn - 3,63.

После цементации меди проведено осаждение железа с предварительным окислением Fe (II) до Fe (III) кислородом воздуха в присутствии катализатора - нитрита натрия. Полное окисление происходило

за 15-30 мин. Осаждение Fe (III) в виде гидроксида осуществлялось поэтапным добавлением NH_4OH до pH 2,5 и CaCO_3 до pH 3,8-4,0. Следует отметить, что при осаждении гидроксида железа вследствие соосаждения теряется небольшое количество цинка. Полученный осадок содержал, %: 60-65 Fe_2O_3 и 0,5-1,0 Zn, фильтрат - 3,5 г/дм³ Zn и следы Fe(III). Карбонатный цинковый осадок, полученный из раствора после осаждения железа, содержащий 49-52 % Zn и около 1 % Fe, может быть использован либо как кондиционный концентрат, либо для получения цинковых белил, свинцовый - в производстве свинца.

Таким образом, предложенная технологическая схема переработки свинец-цинк-медь-содержащих сульфатно-хлоридных растворов позволяет получить цементную медь, сульфатный свинцовый и карбонатный цинковый концентраты.

Однако при перерастворении коллективного гидроксидного осадка цинк и медь переходят в раствор не полностью, что приводит к их потерям и уменьшению сквозного извлечения, а также к загрязнению осадка сульфата свинца этими металлами.

Степень извлечения меди методом цементации на железном порошке достигает 92-95 % при количестве осадителя 300 % по отношению к теоретически необходимому. Однако при этом цементационный осадок содержал непрореагировавший порошок железа, очистка от которого требует определенных затрат. Количество двухвалентного железа в растворе после цементации меди возрастает с 1,81 г/дм³ до 2,84, что приводит к увеличению расхода реагентов на его окисление и осаждение.

Таким образом, при выщелачивании полиметаллической руды месторождения Коксу коллективным растворителем, получают растворы сложного состава, переработка которых вызывает определенные трудности. Разделение металлов на селективные продукты происходит не полностью, что усложняет их дальнейшую переработку на товарные продукты. Кроме того, скорость перехода металлов в раствор различна (37,21 Pь, 61,08 Zn и 47,49 % Си за весь период выщелачивания).

Все вышеизложенное обусловило необходимость разработки селективного процесса, при котором уже на стадии выщелачивания происходит разделение свинца и цинка, что приводит к упрощению и удешевлению процесса переработки растворов, что возможно при

использовании в качестве растворителя разбавленной серной кислоты. При этом цинк будет переходить в раствор, а нерастворимый сульфат свинца, остающийся в руде, может быть переведен в раствор на второй стадии в виде хлоридных комплексов.

С целью проверки возможности сульфатизации металлов слабыми серноокислыми растворами был проведен кристаллооптический анализ образцов выщелачиваемой руды, в ходе которого предполагалось также проследить за скоростью и последовательностью выщелачивания минералов свинца и цинка.

3. Микроскопический анализ образцов руды до и после выщелачивания

Для выявления возможности селективного выщелачивания цинка и свинца, особенностей его механизма, практический интерес представляет изучение процессов изменения структуры, размеров, трещиноватости, пористости и других физико-химических изменений образцов руды при выщелачивании. С этой целью были проведены микроскопические исследования образцов руды в процессе выщелачивания.

В перколятор было загружено 15 кг свинцово-цинковой руды месторождения Коксу крупностью - 20 мм с содержанием в ней 5,40 % РЬ и 1,45 - Zn. Определенная часть поверхности специально отобранных кусков руды шлифовалась, затем образцы помещались в верхней части столба руды таким образом, чтобы орошающий раствор попадал на поверхность подготовленных шлифов.

В качестве растворителя использовался раствор серной кислоты концентрации 15 г/дм³. Плотность орошения - 150 дм³/т. Продолжительность выщелачивания с соблюдением пауз в орошении составила 6 месяцев. Извлечение цинка в раствор за этот период - 41,37 %. Исходные образцы руды и образцы после каждого месяца выщелачивания изучались под микроскопом.

Следует отметить, что при отборе материала из насыпной пробы руды месторождения Коксу практически не обнаружено мономинеральных зерен. Это связано с тем, что, как указывалось выше, на месторождении Коксу минералы свинца и цинка тесно ассоциируют друг с другом и минералами железа. В частности, для этой руды распростра-

нены ассоциации галенита с мельниковит-пиритом и сфалеритом, а также срастание галенита с буланжеритом, сфалеритом, пиритом, пирротинном и кальцитом (рис. 2).

Необходимо отметить, что к концу выщелачивания повторное микроскопическое исследование некоторых шлифов стало невозможным так как часть образцов разрушилась вследствие декриптации. Кроме того, на некоторых образцах произошло полное растворение наблюдаемых участков минералов.

Результаты анализа наиболее характерных исследований образцов руды приводятся ниже.

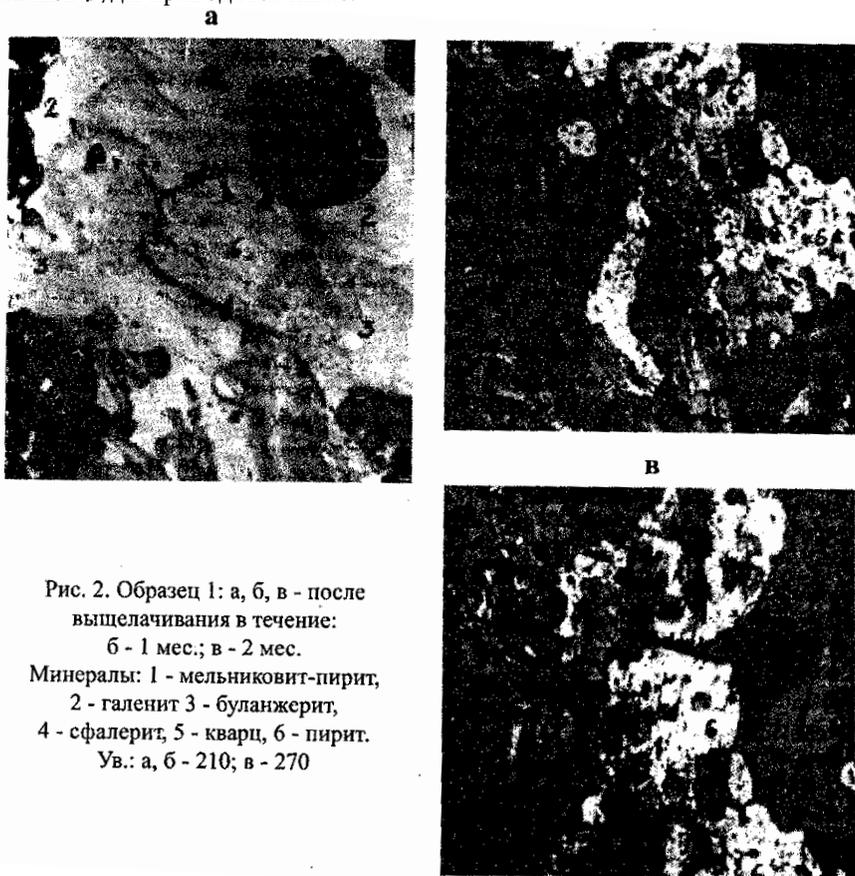


Рис. 2. Образец 1: а, б, в - после выщелачивания в течение:

б - 1 мес.; в - 2 мес.

Минералы: 1 - мельниковит-пирит,

2 - галенит 3 - буланжерит,

4 - сфалерит, 5 - кварц, 6 - пирит.

Ув.: а, б - 210; в - 270

Образец 1. Зернистые сростания мельковит-пирита, галенита, буланжерита и сфалерита в окварцованной породе (рис. 2, а). Наряду с зернами мельниковит-пирита наблюдаются гнездовые вкрапления пирита. В данном образце существенного преобладания какого-либо минерала не выявлено.

После выщелачивания на месте прежнего галенита образовался беловато-серый рыхлый налет сульфата свинца (рис. 2, б, в). Сфалерит стал пористым, частично растворился. Мельниковит-пирит приобрел темно-бурую окраску, четче стала его текстура. Поверхность буланжерита протравилась и потемнела. Пирит потускнел и стал более пористым.

Образец 2. Зернистые сростания галенита, сфалерита и халькопирита во вмещающей породе (мельниковитовая руда, рис. 3). После месячного выщелачивания раствором H_2SO_4 (рис. 3, б) поверхность галенита покрылась плотным иризирующим налетом. Еще через месяц (рис. 3, в) галенит интенсивно потемнел. Следует отметить, что за этот же период выщелачивания на поверхности сфалерита и халькопирита наблюдалось лишь незначительное увеличение пористости. К концу периода выщелачивания (рис. 3, г) на месте, где ранее был галенит, фиксировались светлые налеты $PbSO_4$ с бесцветными внутренними рефлексами. Образовавшийся ранее защитный темный налет растворился с образованием нового соединения. Поверхность сфалерита потемнела и побурела, что указывает на изменения в его составе в результате взаимодействия его поверхности с растворителем. Значительно увеличилась пористость халькопирита.

Образец 3. Реликтовые зерна сфалерита в заместившем его смитсоните (рис. 4, а) после взаимодействия с серной кислотой в течение месяца претерпели незначительные изменения, а смитсонит замещается рыхлым материалом, очевидно, сульфатом цинка (рис. 4, б).

Образец 4. Реликты халькопирита в заместившем его халькозине (рис. 5, а) после выщелачивания остаются без изменений. Халькозин после месячного выщелачивания потемнел, поверхность его стала очень пористой, выявилась структура вмещающей породы (кварца) (рис. 5, б).

Образец 5. Идиоморфные кристаллы гутчинсонита и пирита в кварце (рис. 6, а). Минерал - гутчинсонит $(Tl, Pb)S-Ag_2S-5As_2O_3$ усгановлен нами с помощью микроскопа МИН-9 по диагностическим признакам, полностью соответствующим имеющимся в справочной литературе.

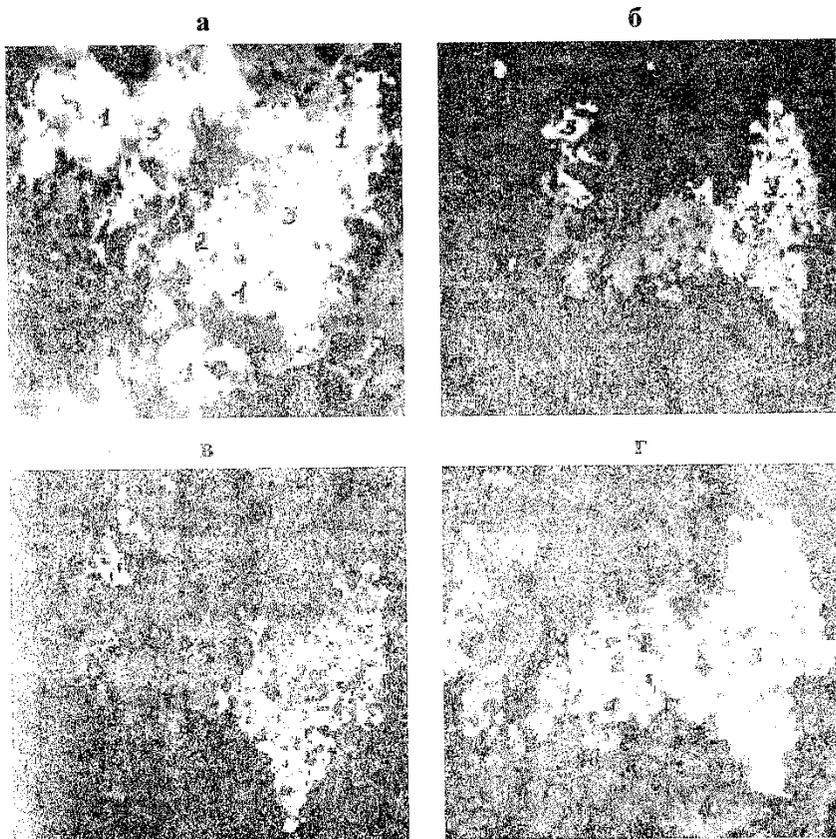


Рис. 3. Образец 2: а - до, б-г - после выщелачивания в течение:
б - 1 мес.; в - 2 мес.; г - 4 мес. Изоморфные сростания галенита 1,
сфалерита 2, халькопирита 3 во вмещающей породе. Ув. 210

После выщелачивания (рис. 6, б) гутчинсонит сильно потемнел, некоторые его вкрапления превратились в рыхлый бурый материал. Затронут травлением пирит. Выявилась структура вмещающей породы.

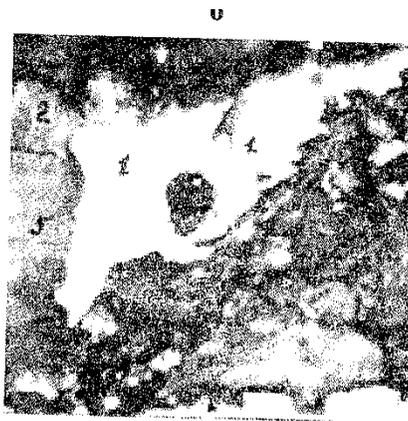


Рис. 4. Образец 3: а - до, б - после выщелачивания в течение 1 месяца.
а - остатки зерен сфалерита 1, в смитсоните 2, 3 - галенит, 4 - церрусит,
5 - кварц, 6 - пирит. Ув. 340



Рис. 5. Образец 4: а - до, б - после месячного выщелачивания.
1 - халькопирит в замещившем его халькозине 2, 3 - вмещающая порода. Ув. 340

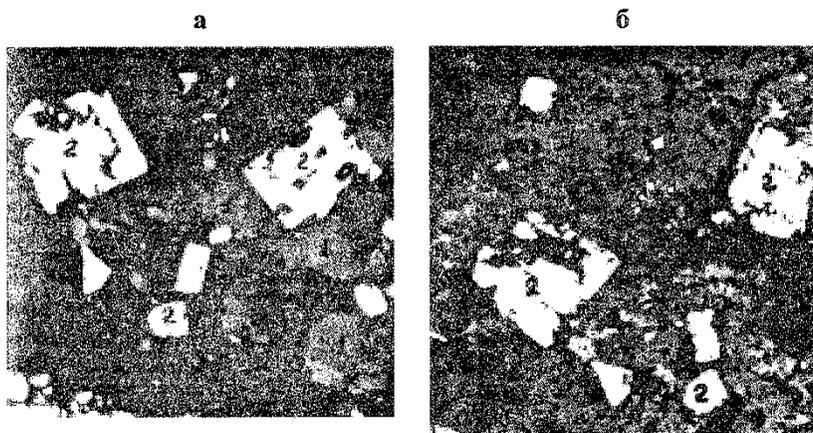


Рис. 6. Образец 5: а - до, б - после выщелачивания в течение 1 месяца.
Гутчинсонит 1 и пирит 2 во вмещающей породе 3. Ув. 270

Образец 6. Изометрические срастания галенита и сфалерита (рис. 7). После выщелачивания в течение 1 месяца претерпевают изменения (рис. 7, б). Поверхность зерен сфалерита стала пористой, галенит побурел. После 2-х месячного выщелачивания (рис. 7, в) поверхность сфалерита изменилась слабо - наблюдалось образование бурых пятен и незначительное увеличение пористости. В то же время отмечалось интенсивное потемнение поверхности галенита.

В целом, полученные результаты микроскопического анализа образцов руды месторождения Коксу до и после их выщелачивания раствором серной кислоты свидетельствуют, что в присутствии окисленных и сульфидных минералов свинца и цинка, в первую очередь, как и следовало ожидать, происходит выщелачивание церуссита и смитсонита, поверхность которых претерпевает наибольшие изменения.

В случае присутствия в образце сульфидов свинца и цинка вначале происходит взаимодействие с серной кислотой галенита, а затем сфалерита. Лишь в одном случае (рис. 7, б) отмечено более значительное изменение поверхности сфалерита в сравнении с галенитом.

На месторождении Коксу сфалерит, тесно ассоциирующийся с пиритом, галенитом, а также с прочими сульфидами и жильными

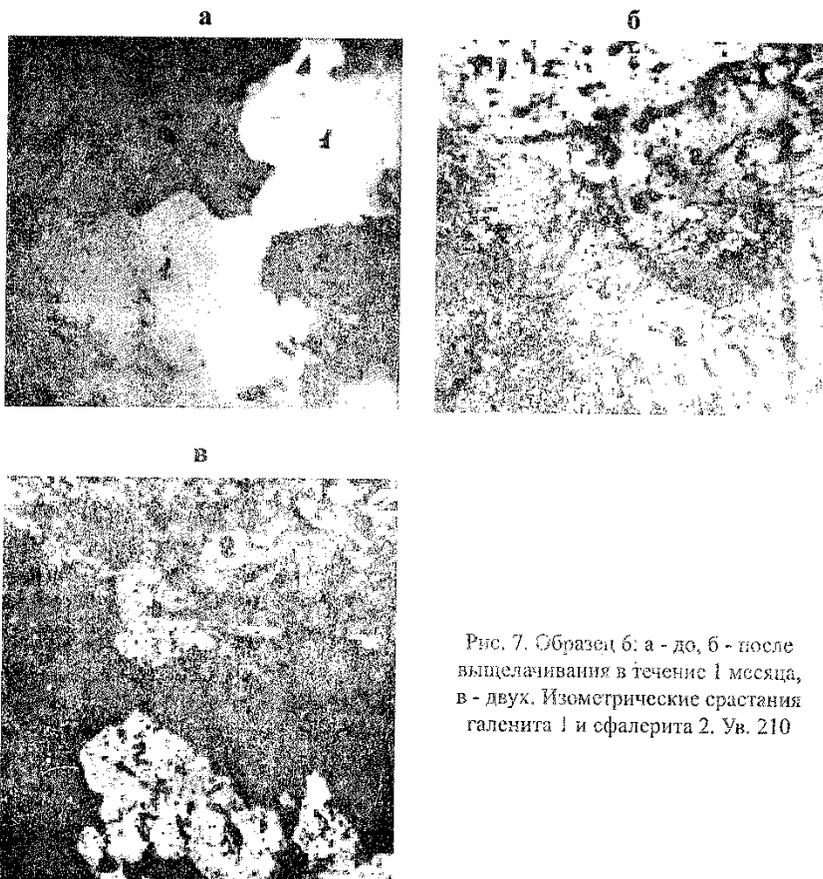


Рис. 7. Образец б: а - до, б - после выщелачивания в течение 1 месяца, в - двух. Изометрические срастания галенита 1 и сфалерита 2. Ув. 210

минералами, образует, в основном, рассеянную вкрапленность ксеноморфных зерен, их скоплений и сплошные участки во вмещающих измененных породах и кварцево-карбонатных жилках [80]. Реже наблюдается массивная текстура из сплошного галенита, включающего вкрапления координированных зерен и небольших скоплений сфалерита, пирротина и других сульфидов, а также в незначительном количестве жильных минералов.

Поэтому растворение сфалерита происходит с затруднениями: после того, как основная часть сульфида свинца перейдет в сульфат. Положительным моментом этого явления следует считать то, что на стадии сернокислотного выщелачивания значительное количество окисленного и сульфидного свинца переводится в сульфатную форму, т.е. при последующем хлоридном выщелачивании свинца процесс в начальном периоде можно будет вести с использованием одного только комплексобразователя (NaCl) без добавления кислоты.

Таким образом, результаты изложенных в настоящей главе исследований позволяют сделать вывод о том, что процесс коллективного выщелачивания металлов будет малоэффективен ввиду значительного различия в скорости перехода металлов в раствор и сложности переработки получаемых растворов. При переработке коллективного гидроксидного осадка полный переход в раствор цинка и меди не происходит, что приводит к уменьшению их сквозного извлечения и загрязнения осадка сульфата свинца этими металлами. Поэтому при разработке технологической схемы выщелачивания руд месторождения Коксу решено было ориентироваться на селективное извлечение цинка и свинца.

4. Физико-химические исследования процессов выщелачивания свинца

При создании технологии переработки свинцово-цинковых руд методом геотехнологии большое значение имеет выбор реагентов. В принятой технологической схеме перколяционного выщелачивания производится селективное выщелачивание цинка и свинца. При этом уже на стадии выщелачивания происходит разделение свинца и цинка, что приводит к упрощению и удешевлению процесса переработки растворов.

На первой стадии цинк выщелачивается слабыми растворами серной кислоты. Одновременно значительное количество свинца, содержащегося в окисленной и сульфидной формах, переводится в форму нерастворимого сульфата. На второй стадии выщелачивание свинца производится в два этапа. Вначале образовавшийся сульфат свинца переводится в водорастворимую форму с использованием нейтраль-

ного раствора комплексообразователя - хлорида натрия. С течением времени наблюдается падение скорости выщелачивания свинца, что связано с переводом в раствор основной массы свинца, содержащегося в руде в виде сульфата. Поэтому на втором этапе с целью интенсификации процесса выщелачивания свинца осуществляется раствором хлорида натрия с добавлением соляной или серной кислот. Настоящие исследования проводились с целью выбора наиболее эффективной интенсифицирующей добавки в процессе хлоридного выщелачивания свинца [64, 65, 121].

5. Изучение растворимости сульфата свинца в системах $PbSO_4$ - $NaCl$ - HCl - H_2O и $PbSO_4$ - $NaCl$ - H_2SO_4 - H_2O в диапазоне низких концентраций кислот

В некоторых из известных работ [200, 201] изучалась растворимость $PbSO_4$ в растворах, сильно отличающихся по составу от использованных в настоящем исследовании, в других - сульфат свинца растворялся в растворе $NaCl$ [200], либо в растворах HCl или H_2SO_4 [202], но не найдено примеров исследования растворимости $PbSO_4$ в растворах, содержащих одновременно хлорид натрия и соляную или серную кислоты. Поэтому возникла необходимость изучения систем $PbSO_4$ - $NaCl$ - HCl - H_2O и $PbSO_4$ - $NaCl$ - H_2SO_4 - H_2O в интересующем нас диапазоне низких концентраций кислот. Полученные при этом результаты будут способствовать оптимизации разрабатываемой технологической схемы.

Поскольку в условиях подземного и кучного выщелачивания возможность нагрева раствора исключена, а температура в подземном блоке не превышает 35-40 °С, изучение растворимости $PbSO_4$ в указанных системах проводилось только при 20 и 35 °С.

Методика исследования

Для опытов использовались $PbSO_4$ марки "х.ч.", $NaCl$, HCl и H_2SO_4 марки "ч.д.а.". Опыты проводились в водяном ультратермостате. Перемешивание осуществлялось за счет возвратно-поступательного движения платформы, на которой помещались конические колбы емкостью 300 см³. Объем раствора в колбах составлял 100 см³, точность регулировки температуры - ±0,1 °С. Навеска сульфата свинца во всех опытах была одинаковая и бралась с избытком, так что в твердой фазе всегда был $PbSO_4$. Навески сульфата свинца заливались предварительно приготовленным раствором с заданной

концентрацией NaCl, HCl и H₂SO₄. Диапазон концентраций хлорида натрия - 0-250, соляной и серной кислоты - 0-50 г/дм³.

Время установления равновесия, определенное в предварительных опытах, составило 5 ч. Продолжительность каждого эксперимента - 6 ч. Отбор проб растворов производился в термостатированном боксе, температура фильтрации соответствовала температуре эксперимента. Содержание свинца в растворах определялось полярографическим методом. Для каждой исследованной точки результат определялся как среднее значение из трех параллельных опытов.

*Изотермы 20 и 35 °С водного угла систем
PbSO₄-NaCl-HCl-H₂O и PbSO₄-NaCl-H₂SO₄-H₂O*

Из всех способов геометрического изображения четверной системы А-В-С-Н₂О в тетраэдре практическую значимость имеет изображение в неправильном прямоугольном тетраэдре, ребра которого, сходящиеся у вершины, образуют между собой прямой угол [81].

В основании неправильного тетраэдра лежит равносторонний треугольник ABC (центральная проекция), а боковые грани представлены равнобедренными прямоугольными треугольниками. Внутреннюю часть тетраэдра ортогонально проектируют на каждую из боковых граней, в результате чего получают три проекции диаграммы (для водного угла наших систем достаточно двух проекций), причем координаты каждой точки будут соответствовать концентрациям компонентов в мае. %. Это существенно упрощает построение точек и чтение состава системы. Растворимость компонентов в исследованных нами системах весьма различна и составляет при 20 °С, г/дм³: для PbSO₄ - 0,026; NaCl - 316,6; при 35 °С соответственно - 0,038 и 317,50 [200].

Метод прямоугольных координат дает возможность производить графические расчеты для систем с разной растворимостью компонентов, так как масштаб каждой координатной оси может быть произвольным. В нашем случае при увеличении масштаба координатной оси малорастворимого сульфата свинца пространственная диаграмма примет вид прямоугольной пирамиды, основание которой не будет равносторонним треугольником, а грани изобразятся прямоугольными треугольниками с неравной длиной катетов.

Полученные результаты приведены в табл. 3-6. Ортогональные проекции на координатные плоскости PbSO₄-H₂O-NaCl, PbSO₄-H₂O-HCl для

системы $\text{PbSO}_4\text{-NaCl-HCl-H}_2\text{O}$ при 35°C и $\text{PbSO}_4\text{-H}_2\text{O-NaCl}$, и $\text{PbSO}_4\text{-H}_2\text{O-H}_2\text{SO}_4$ для системы $\text{PbSO}_4\text{-NaCl-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при 20 и 35°C показаны на рис. 8, 9.

Чтобы полнее охватить исследуемую область концентраций HCl , H_2SO_4 , NaCl растворимость PbSO_4 была изучена в 75-90 точках для каждой из указанных систем, при этом поле точек было составлено таким образом, что концентрации HCl и H_2SO_4 изменялись от 0 до 50 г/дм^3 , а NaCl от 0 до 250 г/дм^3 (см. рис. 8,9) в различных соотношениях между собой. В графическом изображении всех изученных точек не было необходимости, так как растворимость PbSO_4 при разных концентрациях $\text{HCl-H}_2\text{SO}_4$, NaCl можно определить по данным табл. 2-5. Кроме того, в случае построения ортогональных проекций всех точек было бы затруднено чтение состава на диаграмме из-за густоты спроектированных данных. Поэтому на рис. 8, 9 показаны ортогональные проекции на координатные плоскости точек, в которых концентрации HCl (H_2SO_4) изменялись в различных соотношениях (см. рис. 8, 9).

Так, на рис. 8, а изотерма 0-14 показывает зависимость растворимости PbSO_4 от концентрации HCl в присутствии NaCl , изотерма 0-75 - растворимость сульфата свинца в зависимости от концентрации хлорида натрия в отсутствии HCl . Изотерма 15-29 изображает зависимость растворимости PbSO_4 от концентрации HCl при $50\text{ г/дм}^3\text{ NaCl}$, изотерма 1-76 - от концентрации NaCl при $1\text{ г/дм}^3\text{ HCl}$ и т.д.

Точка 0 соответствует растворимости сульфата свинца в чистой воде при 20°C (0,003 %), точка 89 - растворимости PbSO_4 в растворе, содержащем $242,26\text{ г/дм}^3$ (20,25 %) NaCl и 50 г/дм^3 (4,18 %) HCl

Как видно из рис. 8, а (изотерма 0-75), растворимость PbSO_4 в водных растворах NaCl растет с увеличением концентрации хлорида натрия, особенно резко в области концентраций NaCl $150\text{-}250\text{ г/дм}^3$ (с 0,27 до 0,74 %).

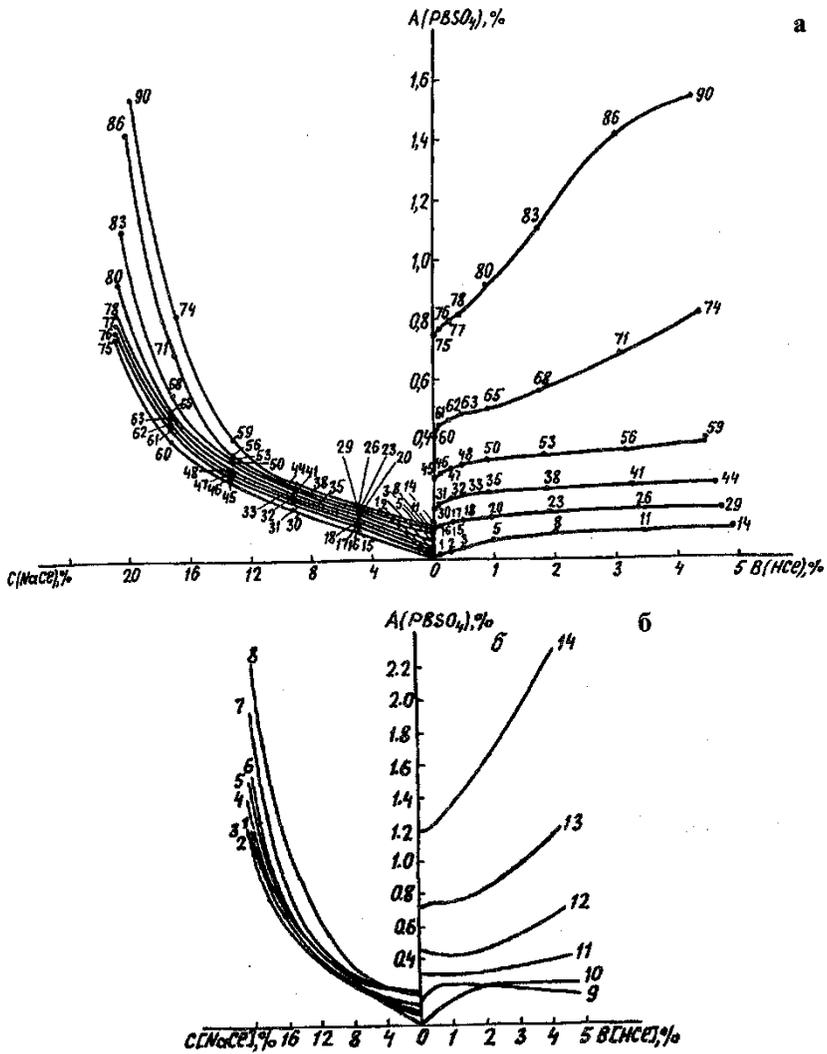


Рис. 8. Ортогональные проекции изотермы $\text{PbSO}_4\text{-NaCl-NaCl-H}_2\text{O}$: а - при 20°C и б - при 35°C на координатные плоскости $\text{PbSO}_4\text{-H}_2\text{O-NaCl}$ и $\text{PbSO}_4\text{-H}_2\text{O-HCl}$. $C_{\text{HCl}}, \text{г/дм}^3$: 1 - 0; 2 - 1; 3 - 3; 4 - 5; 5 - 10; 6 - 20; 7 - 35; 8 - 50. $C_{\text{NaCl}}, \text{г/дм}^3$: 9 - 0; 10 - 50; 11 - 100; 12 - 150; 13 - 200; 14 - 250. Цифрис 0-90 на кривых рис. 7, а - ортогональные проекции изотермы на координатные плоскости

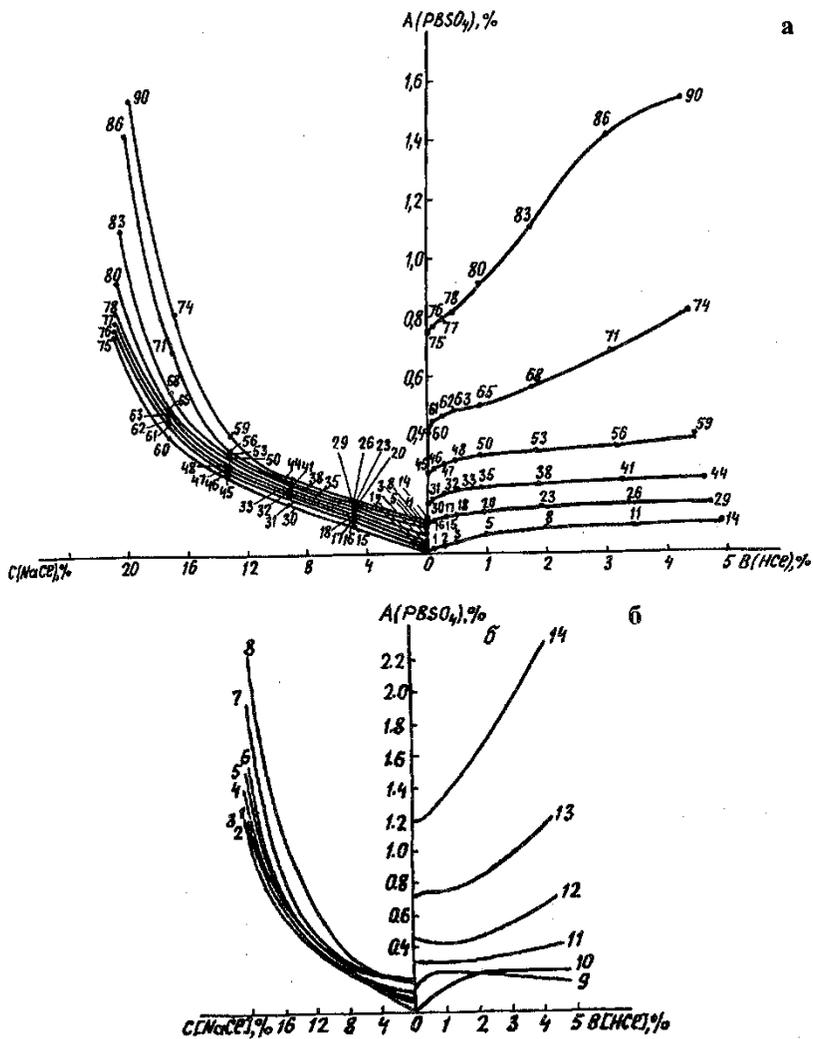


Рис. 8. Ортогональные проекции изотермы $PbSO_4-NaCl-NaCl-H_2O$: а - при $20^\circ C$ и б - при $35^\circ C$ на координатные плоскости $PbSO_4-H_2O-NaCl$ и $PbSO_4-H_2O-HCl$. C_{HCl} , г/дм³: 1 - 0; 2 - 1; 3 - 3; 4 - 5; 5 - 10; 6 - 20; 7 - 35; 8 - 50. C_{NaCl} г/дм³: 9 - 0; 10 - 50; 11 - 100; 12 - 150; 13 - 200; 14 - 250. Цифры 0-90 на кривых рис. 7, а - ортогональные проекции изотермы на координатные плоскости

43

Таблица 2. Данные по растворимости сульфата свинца в системе: $PbSO_4-NaCl-HCl-H_2O$ при 20 °C

№ точек	Состав раствора, г/дм ³			d, г/дм ³	Состав раствора, %			
	PbSO ₄	NaCl	HCl		PbSO ₄	NaCl	HCl	H ₂ O
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0,09	0	1	1000,06	0,009	0	0,10	99,81
2	0,16	0	3	1001,43	0,016	0	0,30	99,68
3	0,31	0	5	1002,42	0,03	0	0,50	99,47
4	0,40	0	7	1003,36	0,04	0	0,70	99,26
5	0,60	0	10	1004,82	0,06	0	0,99	98,95
6	0,72	0	12	1005,79	0,07	0	1,19	98,74
7	0,89	0	15	1007,22	0,09	0	1,49	98,42
8	0,83	0	20	1009,54	0,08	0	1,98	97,94
9	0,95	0	25	1011,72	0,09	0	2,47	97,44
10	0,95	0	30	1013,94	0,09	0	2,96	96,95
11	0,98	0	35	1015,75	0,10	0	3,44	96,46
12	0,94	0	40	1018,38	0,09	0	3,92	95,99
13	0,87	0	45	1020,57	0,09	0	4,41	95,50
14	1,02	0	50	1022,75	0,10	0	4,89	95,01
15	0,98	49,59	0	1033,11	0,09	4,80	0	95,11
16	1,17	49,51	1	1033,67	0,11	4,79	0,10	95,00
17	1,24	49,43	3	1034,67	0,12	4,78	0,29	94,81
18	1,35	49,46	5	1035,52	0,13	4,78	0,48	94,61
19	1,32	49,45	7	1036,43	0,13	4,77	0,67	94,43
20	1,92	49,45	10	1037,76	0,14	4,76	0,96	94,14
21	1,45	49,45	12	1038,65	0,14	4,76	1,15	93,95
22	1,45	49,46	15	1039,96	0,14	4,75	1,44	93,67
23	1,56	49,48	20	1042,16	0,15	4,75	1,92	93,18
24	1,57	49,45	25	1044,56	0,15	7,73	2,37	92,75
25	1,67	49,47	30	1046,66	0,16	4,73	2,87	92,24
26	1,78	49,45	35	1048,88	0,17	4,71	3,34	91,78
27	1,68	49,37	40	1051,32	0,16	4,70	3,80	91,34
28	1,79	49,41	45	1053,30	0,17	4,69	4,27	90,87
29	1,76	49,26	50	1055,84	0,17	4,66	4,73	90,44
30	1,87	99,21	0	1066,16	0,17	9,30	0	90,53
31	1,92	99,21	1	1066,60	0,18	9,30	0,09	90,43
32	2,13	99,18	3	1067,54	0,20	9,29	0,28	90,23
33	2,01	99,15	5	1068,47	0,21	9,28	0,47	90,04
34	2,14	99,16	7	1069,35	0,20	9,27	0,65	89,88
35	2,37	99,21	10	1070,61	0,22	9,27	0,93	89,58

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9
36	2,35	99,18	12	1071,55	0,22	9,25	1,20	89,11
37	2,36	99,24	15	1072,79	0,22	9,25	1,40	89,13
38	2,47	99,17	20	1075,12	0,23	9,22	1,86	88,69
39	2,49	99,12	25	1077,55	0,23	9,20	2,32	88,25
40	2,59	99,06	30	1079,74	0,24	9,17	2,78	87,81
41	2,70	99,06	35	1081,96	0,25	9,15	3,23	87,37
42	2,72	99,11	40	1084,11	0,25	9,14	3,69	86,92
43	2,50	98,95	45	1086,57	0,23	9,11	4,14	86,52
44	2,69	98,87	50	1088,92	0,24	9,08	4,59	86,09
45	2,97	148,88	0	1099,25	0,27	13,54	0	86,19
46	3,08	148,87	1	1099,61	0,28	13,54	0,09	86,09
47	3,30	148,96	3	1100,37	0,30	13,54	0,27	85,89
48	3,44	149,05	5	1109,09	0,31	13,54	0,45	85,70
49	3,55	148,86	7	1109,29	0,32	13,50	0,63	85,55
50	3,64	148,77	10	1103,77	0,33	13,48	0,90	85,29
51	3,64	148,80	12	1104,61	0,33	13,47	1,09	85,11
52	3,54	148,81	15	1105,92	0,32	13,45	1,36	84,87
53	3,77	148,77	20	1108,22	0,34	13,42	1,80	84,44
54	3,78	148,58	25	1110,84	0,34	13,37	2,25	84,04
55	3,89	148,47	30	1113,10	0,35	13,34	2,69	83,62
56	4,01	148,43	35	1115,38	0,36	13,31	3,14	83,19
57	4,12	148,26	40	1117,85	0,37	13,26	3,58	82,79
58	4,44	148,13	45	1120,27	0,40	13,22	4,02	82,36
59	4,50	148,11	50	1122,54	0,40	13,19	4,45	81,96
60	4,65	198,04	0	1132,88	0,40	17,48	0	82,12
61	5,06	197,87	1	1133,58	0,44	17,45	0,09	82,02
62	5,24	197,80	3	1134,58	0,46	17,43	0,26	81,85
63	5,44	197,71	5	1135,60	0,48	17,41	0,44	81,67
64	5,65	197,62	7	1136,62	0,50	17,39	0,61	81,50
65	5,69	197,60	10	1137,98	0,50	17,36	0,88	81,26
66	5,99	197,48	12	1139,05	0,52	17,34	1,05	81,09
67	6,38	197,31	15	1140,62	0,56	17,30	1,31	80,83
68	6,32	197,34	20	1142,82	0,55	17,27	1,75	80,43
69	7,17	196,98	25	1145,69	0,62	17,19	2,18	80,01
70	7,39	196,89	30	1147,93	0,64	17,15	2,61	79,60
71	7,92	196,67	35	1150,48	0,69	17,09	3,04	79,18
72	8,54	196,41	40	1153,09	0,74	17,03	3,47	78,76
73	9,33	196,07	45	1155,80	0,81	16,96	3,89	78,34
74	9,47	196,02	50	1158,12	0,82	16,92	4,32	77,94
75	8,65	246,36	0	1167,86	0,74	21,09	0	78,17

Окончание таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9
76	8,86	246,27	1	1168,44	0,76	21,08	0,08	78,08
77	9,37	246,06	3	1169,64	0,80	21,04	0,26	77,90
78	9,47	246,02	5	1170,60	0,81	21,02	0,43	77,74
79	9,83	245,86	7	1171,71	0,84	20,98	0,60	77,58
80	10,86	245,43	10	1173,68	0,92	20,91	0,85	77,32
81	11,28	245,25	12	1174,83	0,96	20,87	1,02	77,15
82	12,22	244,86	15	1176,73	1,04	20,81	1,27	76,88
83	13,03	244,52	20	1179,78	1,10	20,73	1,69	76,48
84	13,36	244,38	25	1182,03	1,13	20,67	2,11	76,09
85	14,44	243,93	30	1184,80	1,22	20,59	2,53	75,66
86	16,92	242,88	35	1188,56	1,42	20,43	2,94	75,21
87	17,59	242,60	40	1191,20	1,48	20,37	3,36	74,79
88	15,71	241,39	45	1192,26	1,32	20,41	3,77	74,50
89	18,40	242,26	50	1196,16	1,54	20,25	4,18	74,03

Таблица 3. Данные по растворимости сульфата свинца в системе: $PbSO_4-NaCl-HCl-H_2O$ при 35 °С

№ точек	Состав раствора, г/дм ³			d, г/дм ³	Состав раствора, %			
	PbSO ₄	NaCl	HCl		PbSO ₄	NaCl	HCl	H ₂ O
1	2	3	4	5	8			
1	0,035	0	0	1000,01	0	0	0	100
2	0,33	0	1	1000,65	0,03	0	0,10	99,87
3	0,47	0	3	1001,65	0,05	0	0,30	99,65
4	0,70	0	5	1002,60	0,07	0	0,50	99,43
5	0,83	0	7	1003,63	0,08	0	0,70	99,22
6	1,21	0	10	1005,20	0,12	0	0,99	98,89
7	1,49	0	12	1006,26	0,15	0	1,19	98,66
8	1,74	0	15	1008,41	0,17	0	1,50	98,33
9	2,30	0	20	1010,33	0,23	0	1,97	97,80
10	2,36	0	25	1012,71	0,23	0	2,47	97,30
11	2,35	0	30	1014,81	0,23	0	2,95	96,82
12	2,03	0	35	1016,83	0,20	0	3,44	96,36
13	1,96	0	40	1019,01	0,19	0	3,92	95,89
14	1,95	0	45	1021,23	0,19	0	4,41	95,40
15	1,88	0	50	1023,41	0,18	0	4,88	94,94
16	1,41	49,41	0	1033,37	0,14	4,78	0	95,08

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
17	1,81	49,24	1	1034,07	0,17	4,76	0,10	94,97
18	2,26	49,05	3	1035,24	0,22	4,74	0,29	94,75
19	2,38	48,93	5	1036,31	0,23	4,72	0,48	94,57
20	2,35	49,01	7	1037,07	0,23	4,72	0,67	94,38
21	2,28	49,04	10	1038,36	0,22	4,72	0,96	94,10
22	2,48	48,95	12	1039,38	0,24	4,71	1,15	93,90
23	2,35	49,01	15	1040,63	0,22	4,71	1,44	93,63
24	2,35	49,01	20	1042,86	0,22	4,70	1,92	93,16
25	2,42	48,98	25	1045,25	0,23	4,68	2,39	92,70
26	2,42	48,98	30	1047,35	0,23	4,68	2,86	92,23
27	2,42	48,98	35	1049,57	0,23	4,67	3,33	91,77
28	2,42	48,98	40	1051,80	0,23	4,68	3,80	91,31
29	2,82	48,81	45	1054,27	0,27	4,63	4,27	90,83
30	2,62	48,90	50	1056,37	0,25	4,63	4,73	90,39
31	3,32	98,60	0	1067,06	0,31	9,24	0	90,45
32	3,11	98,69	1	1067,37	0,29	9,25	0,09	90,37
33	3,22	98,64	3	1068,33	0,30	9,23	0,28	90,19
34	3,20	98,65	5	1069,21	0,30	9,23	0,46	90,01
35	3,17	98,67	7	1070,08	0,30	9,22	0,65	89,83
36	3,22	98,64	10	1071,45	0,30	9,21	0,93	89,56
37	3,17	98,67	12	1072,30	0,29	9,20	1,12	89,39
38	3,14	98,68	15	1073,62	0,29	9,19	1,40	89,12
39	3,42	98,56	20	1076,02	0,32	9,16	1,86	88,66
40	3,69	98,45	25	1078,54	0,34	9,13	2,32	88,21
41	3,89	98,36	30	1080,76	0,36	9,10	2,77	87,77
42	3,83	98,39	35	1082,95	0,35	9,08	3,23	87,34
43	3,89	98,36	40	1085,21	0,35	9,06	3,68	86,91
44	3,89	98,36	45	1087,43	0,36	9,04	4,14	86,46
45	4,47	98,12	50	1090,02	0,41	9,00	4,59	86,00
46	5,05	147,87	0	1100,63	0,46	13,43	0	86,11
47	4,97	147,91	1	1101,03	0,45	13,43	0,09	86,03
48	4,84	147,88	3	1101,95	0,44	13,42	0,27	85,87
49	4,77	147,99	5	1102,68	0,43	13,42	0,45	85,70
50	4,36	148,16	7	1103,32	0,39	13,43	0,63	85,55
51	4,77	147,99	10	1104,91	0,43	13,39	0,90	85,28
52	4,90	147,94	12	1105,88	0,44	13,38	1,08	85,10
53	5,00	147,83	15	1107,37	0,45	13,35	1,35	84,85
54	5,00	147,32	20	1109,65	0,45	13,28	1,80	84,47

1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	5,71	147,60	25	1112,29	0,51	13,27	2,25	83,97
56	6,11	147,43	30	1114,64	0,54	13,23	2,69	83,54
57	5,98	147,48	35	1116,78	0,55	13,20	3,13	83,12
58	6,49	147,27	40	1119,32	0,58	13,16	3,57	82,69
59	7,39	146,89	45	1122,10	0,66	13,09	4,01	82,24
60	7,99	146,64	50	1124,70	0,71	13,04	4,44	81,81
61	7,72	196,45	0	1134,79	0,68	17,31	0	82,01
62	8,43	196,45	1	1135,67	0,74	17,30	0,09	81,87
63	8,53	196,10	3	1137,08	0,75	17,24	0,26	81,75
64	8,53	196,48	5	1137,51	0,75	17,27	0,44	81,54
65	8,77	196,31	7	1138,55	0,77	17,24	0,61	81,38
66	8,47	196,43	10	1139,70	0,74	17,23	0,88	81,15
67	8,59	196,38	12	1140,66	0,75	17,22	1,05	80,98
68	9,16	196,15	15	1142,35	0,80	17,17	1,31	80,72
69	9,33	196,07	20	1144,72	0,80	17,13	1,75	80,32
70	9,87	195,85	25	1147,37	0,86	17,07	2,18	79,89
71	10,61	195,54	30	1149,93	0,92	17,00	2,60	79,48
72	11,32	195,24	35	1152,59	0,98	16,94	4,04	79,04
73	12,42	194,77	40	1155,50	1,07	16,85	3,46	78,62
74	11,95	194,97	45	1157,43	1,13	16,84	3,89	78,14
75	14,10	194,07	50	1160,99	1,21	16,71	4,31	77,77
76	13,83	244,18	0	1171,07	1,18	20,85	0	77,97
77	13,83	244,18	1	1171,52	1,18	20,84	0,08	78,06
78	13,97	244,12	3	1172,50	1,19	20,82	0,25	77,74
79	14,21	243,22	5	1174,72	1,21	20,70	0,42	77,67
80	13,92	244,12	7	1174,28	1,19	20,79	0,60	77,42
81	15,27	244,12	10	1175,61	1,30	20,77	0,85	77,08
82	16,12	243,22	12	1177,83	1,37	20,65	1,02	76,96
83	16,52	243,05	15	1179,41	1,40	20,61	1,27	76,72
84	18,00	242,43	20	1182,56	1,52	20,50	1,69	76,29
85	19,26	241,90	25	1185,69	1,62	20,40	2,11	75,87
86	21,22	241,07	30	1189,01	1,78	20,27	2,52	75,43
87	22,66	240,47	35	1192,12	1,90	20,17	2,93	75,00
88	23,26	240,21	40	1194,72	1,95	20,10	3,35	74,60
89	27,57	238,40	45	1199,61	2,30	19,87	3,75	74,08
90	27,81	238,29	50	1201,99	2,31	19,82	4,16	73,71

Таблица 4. Данные по растворимости сульфата свинца в системе: $PbSO_4-NaCl-H_2SO_4-H_2O$ при 20 °С

№> точек	Состав раствора, г/дм ³			d, г/дм ³	Состав раствора, %			
	PbSO ₄	NaCl	H ₂ SO ₄		PbSO ₄	NaCl	H ₂ SO ₄	H ₂ O
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0,93	49,52	0	1033,21	0,09	4,79	0	95,12
2	-0,62	49,84	1	1033,34	0,06	4,82	0,10	95,02
3	0,17	49,93	3	1034,40	0,02	4,83	0,29	94,86
4	0,15	49,94	5	1035,50	0,01	4,83	0,84	94,68
5	0,15	49,94	7	1036,79	0,01	4,82	0,67	94,50
6	0,11	49,95	10	1038,57	0,01	4,81	0,96	94,22
7	0,11	49,95	12	1039,77	0,01	4,81	1,15	94,03
8	0,08	49,96	15	1042,20	0,01	4,80	1,44	93,75
9	0,07	49,96	20	1044,54	0,01	4,79	1,91	93,29
10	0,07	49,97	25	1047,54	0,01	4,77	2,38	92,84
11	0,09	49,96	30	1050,55	0,01	4,76	2,85	92,38
12	0,08	49,96	35	1053,55	0,01	4,74	3,32	91,93
13	0,08	49,97	40	1056,55	0,01	4,73	3,78	91,48
14	0,08	49,97	45	1059,55	0,01	4,72	4,24	91,03
15	0,03	49,98	50	1062,32	1,003	4,70	4,70	90,57
16	1,66	99,30	0	1066,03	0,15	9,31	0	90,54
17	1,66	99,30	1	1066,63	0,15	9,31	0,09	90,45
18	1,49	99,30	3	1067,83	0,14	9,30	0,28	90,28
19	1,27	99,46	5	1068,79	0,12	9,30	0,47	90,11
20	0,90	99,62	7	1069,76	0,07	9,31	0,65	89,97
21	0,90	99,63	10	1071,55	0,08	9,30	0,93	89,69
22	0,80	99,66	12	1072,70	0,07	9,29	1,19	89,45
23	0,78	99,67	15	1074,48	0,07	9,28	1,40	89,25
24	0,72	99,69	20	1077,45	0,07	9,25	1,86	88,82
25	0,67	99,72	25	1080,41	0,06	9,23	2,31	88,40
26	0,66	99,72	30	1083,41	0,06	9,20	2,77	87,97
27	0,72	99,69	35	1086,45	0,07	9,17	3,22	87,54
28	0,62	99,69	40	1089,38	0,06	9,15	3,67	87,12
29	0,67	99,72	45	1092,41	0,06	9,13	4,12	86,69
30	0,76	99,68	50	1095,47	0,07	9,10	4,56	86,27
31	3,02	148,73	0	1099,37	0,27	13,53	0	86,50
32	2,77	148,84	1	1099,82	0,25	13,53	0,09	86,13
33	2,82	148,81	3	1101,05	0,25	13,51	0,27	85,97
34	2,64	148,92	5	1102,09	0,24	13,51	0,45	85,80
35	2,91	148,77	7	1103,50	0,26	13,63	0,63	85,63

Окончание таблицы 4

1	2	3	4	5	6	7	8	9
36	2,78	148,83	10	1105,22	0,25	13,47	0,90	85,38
37	2,83	148,81	12	1106,55	0,25	13,45	1,08	85,22
38	2,70	148,86	15	1108,74	0,24	13,43	1,35	84,98
39	2,78	148,83	20	1111,22	0,25	13,39	1,80	84,56
40	2,62	148,90	25	1114,12	0,23	13,36	2,24	84,17
41	2,47	148,96	30	1117,03	0,22	13,33	2,68	83,77
42	2,55	148,93	35	1120,08	0,23	13,30	3,12	83,35
43	2,51	148,94	40	1123,06	0,22	13,26	3,56	82,96
44	2,47	149,96	45	1126,03	0,22	13,23	4,00	82,55
45	2,39	149,00	50	1128,98	0,21	13,20	4,43	82,16
46	4,97	197,91	0	1133,08	0,44	17,47	0	82,02
47	4,91	197,93	1	1133,64	0,43	17,46	0,09	82,02
48	4,79	197,98	3	1134,77	0,42	17,45	0,26	81,87
49	4,81	197,98	5	1135,98	0,42	17,43	0,44	81,71
50	4,97	197,91	7	1137,28	0,44	17,40	0,61	81,55
51	4,90	197,91	10	1139,08	0,43	17,37	0,88	81,32
52	5,04	197,88	12	1140,32	0,44	17,35	1,05	81,16
53	4,86	197,95	15	1142,01	0,42	17,33	1,31	80,94
54	4,81	196,48	20	1144,93	0,42	17,16	1,75	80,67
55	4,56	198,08	25	1147,83	0,40	17,26	2,18	80,16
56	4,77	197,29	30	1150,96	0,41	17,20	2,60	79,79
57	4,83	197,97	35	1153,99	0,42	17,15	3,03	79,40
58	4,86	197,95	40	1157,01	0,42	17,11	3,46	79,01
59	4,79	197,98	45	1159,97	0,41	17,07	3,88	78,64
60	4,63	198,05	50	1162,87	0,40	17,03	4,30	78,27
61	9,71	245,91	0	1168,52	0,83	21,04	0	78,13
62	9,58	246,26	1	1168,60	0,82	21,07	0,08	78,03
63	9,59	246,26	3	1169,80	0,82	21,05	0,26	77,87
64	9,48	246,24	5	1171,04	0,81	21,03	0,43	77,73
65	9,74	245,90	7	1172,71	0,83	20,97	0,60	77,60
66	9,39	246,07	10	1174,28	0,80	20,95	0,85	77,40
67	9,53	245,99	12	1175,61	0,81	20,92	1,02	77,07
68	8,86	246,27	15	1176,99	0,75	20,92	1,27	77,06
69	9,44	245,92	20	1180,51	0,80	20,83	1,69	76,68
70	9,34	246,04	25	1182,67	0,79	20,80	2,11	76,30
71	9,90	245,83	30	1186,64	0,82	20,72	2,53	75,93
72	9,37	246,05	35	1189,12	0,79	20,69	2,94	75,58
73	9,27	246,10	40	1192,25	0,78	20,99	3,35	74,88
74	9,07	246,26	45	1195,00	0,76	20,61	3,76	74,87
75	9,09	246,17	50	1198,13	0,76	20,55	4,17	74,52

Таблица 5. Данные по растворимости сульфата свинца в системе: $\text{PbSO}_4\text{-NaCl- H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при 35 °С

№ точек	Состав раствора, г/дм ³			d, г/дм ³	Состав раствора, %			
	PbSO ₄	NaCl	H ₂ SO ₄		Pbso ₄	NaCl	H ₂ SO ₄	H ₂ O
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	1,41	49,41	0	1033,37	0,14	4,78	0	95,08
2	0,63	49,79	1	1033,49	0,06	4,82	0,10	95,02
3	0,39	49,83	3	1034,54	0,04	4,82	0,29	94,85
4	0,29	49,88	5	1035,68	0,03	4,82	0,48	94,67
5	0,27	49,89	7	1036,87	0,026	4,81	0,67	94,49
6	0,27	49,89	10	1038,67	0,026	4,80	0,96	94,21
7	0,24	49,90	12	1039,85	0,023	4,80	1,15	94,03
8	0,16	49,93	15	1041,60	0,015	4,79	1,44	93,75
9	0,20	49,91	20	1044,62	0,019	4,78	1,91	93,29
10	0,29	49,88	25	1047,68	0,028	4,76	2,39	92,80
11	0,27	49,89	30	1050,67	0,026	4,75	2,85	92,37
12	0,27	49,89	35	1053,67	0,025	4,73	3,32	91,92
13	0,27	49,89	40	1056,67	0,025	4,72	3,78	91,47
14	0,23	49,90	45	1059,64	0,021	4,71	4,25	91,02
15	0,20	49,91	50	1062,62	0,019	4,70	4,70	90,58
16	3,32	98,60	0	1067,63	0,31	9,23	0	90,46
17	2,82	98,81	1	1067,83	0,26	9,25	0,09	90,40
18	2,30	99,03	3	1068,62	0,21	9,27	0,28	90,24
19	1,91	99,19	5	1069,51	0,18	9,27	0,47	90,08
20	1,66	99,30	7	1070,51	0,15	9,27	0,65	89,93
21	1,50	99,37	10	1072,19	0,14	9,27	0,93	89,66
22	1,44	99,39	12	1073,34	0,13	9,26	1,12	89,49
23	1,36	99,43	15	1075,08	0,13	9,25	1,39	89,23
24	1,29	99,46	20	1077,98	0,12	9,23	1,85	88,80
25	1,29	99,46	25	1080,98	0,12	9,20	2,31	88,37
26	1,29	99,46	30	1084,01	0,12	9,17	2,77	87,94
27	1,19	99,59	35	1086,74	0,11	9,16	3,22	87,51
28	1,14	99,52	40	1089,86	0,10	9,13	3,67	87,10
29	1,17	99,51	45	1092,89	0,11	9,10	4,12	86,67
30	1,10	99,54	50	1095,88	0,10	9,08	4,56	86,26
31	5,05	147,87	0	1101,50	0,46	13,42	0	86,12
32	4,74	148,10	1	1101,66	0,43	13,44	0,09	86,04
33	4,52	148,05	3	1102,97	0,41	13,42	0,27	85,90
34	4,43	148,13	5	1104,01	0,40	13,42	0,45	85,73
35	4,42	147,95	7	1105,09	0,40	13,39	0,63	85,58

Окончание таблицы 5

1	2	3	4	5	6	7	8	9
36	4,32	148,18	10	1106,92	0,39	13,39	0,90	85,32
37	4',10	148,27	12	1107,95	0,37	13,38	1,08	85,17
38	4,33	148,00	15	1110,25	0,39	13,33	1,35	84,93
39	4,35	148,21	20	1112,86	0,39	13,32	1,80	84,49
40	4^53	148,09	25	1116,09	0,40	13,27	2,24	84,09
41	4 63	148,05	30	1119,17	0,41	13,23	2,68	83,68
42	1,39	148,07	35	1122,14	0,39	13,19	3,20	83,22
43	4,32	148,18	40	1124,78	0,38	13,17	3,56	82,89
44	4,32	148,18	45	1127,78	0,38	13,14	3,99	82,49
45	4,23	148,22	50	1131,13	0,37	13,10	4,42	82,11
46	8,26	196,52	0	1136,28	0,73	17,29	0	81,98
47	7,99	196,64	1	1136,67	0,70	17,30	0,09	81,91
48	7,25	196,95	3	1137,31	0,64	17,32	0,26	81,78
49	6,85	197,12	5	1138,21	0,60	17,32	0,44	81,64
50	6,31	197,34	7	1138,99	0,55	17,32	0,61	81,52
51	645	197,28	10	1140,89	0,59	17,29	0,88	81,24
52	6,11	197,43	12	1141,84	0,53	17,29	1,05	81,13
53	6,78	197,14	15	1144,15	0,59	17,23	1,31	80,87
54	6,58	197,22	20	1146,99	0,57	17,19	1,74	80,50
55	651	197,26	25	1149,95	0,57	17,15	2,17	80,11
56	6,35	197,33	30	1152,82	0,55	17,12	2,60	79,73
57	6,47	197,33	35	1155,82	0,56	17,07	3,03	79,34
58	624	197,34	40	1158,72	0,54	17,03	3,45	78,98
59	6,35	197,33	45	1161,82	0,55	16,98	3,87	78,60
60	6,35	197,33	50	1162,46	0,55	16,97	4,30	78,18
61	13,83	244,18	0	1173,02	1,18	20,82	0	78,00
62	13,83	244,18	1	1173,62	1,18	20,80	0,08	77,94
63	13,74	244,18	3	1174,82	1,17	20,78	0,25	77,80
64	13,56	244,29	5'	1175,81	1,15	20,78	0,42	77,65
65	13,97	244,12	7	1177,32	1,19	20,73	0,59	77,49
66	12^96	244,63	10	1178,20	1,10	20,76	0,85	77,29
67	12,76	244,63	12	1179,40	1,08	20,74	1,02	77,16
68	13,38	244,37	15	1181,68	1,13	20,68	1,27	76,92
69	13,70	244,23	20	1184,91	1,16	20,61	1,69	76,54
70	13,53	244,74	25	1186,99	1,14	20,62	2,11	76,13
71	13,56	244,29	30	1190,81	1,14	20,52	2,52	75,82
72	13,37	244,37	35	1194,21	1,12	20,47	2,93	75,48
73	13,08	244,49	40	1196,52	1,09	20,43	3,34	75,14
74	13,56	244,29	45	1199,81	1,13	20,36	3,75	74,76
75	13,64	244,26	50	1202,79	1,13	20,31	4,16	74,40

Растворимость сульфата свинца в водных растворах HCl (изотерма 0-14) по мере повышения концентрации последней растет незначительно, достигая при 50 г/дм³ HCl значения 0,10 % (1,02 г/дм³), причем в диапазоне концентраций соляной кислоты 35-50 г/дм³ практически растворимость PbSO₄ не увеличивается, что связано, очевидно, с образованием насыщенных по хлориду свинца растворов.

По изотермам на рис. 8, а можно судить о взаимном влиянии NaCl и HCl на растворимость PbSO₄. На ортогональных проекциях изотермы 20 °С на координатные плоскости видно, что увеличение концентрации соляной кислоты при всех исследованных концентрациях хлорида натрия способствует повышению растворимости сульфата свинца, особенно значительно оно при концентрациях NaCl 150- 250 г/дм³ (изотермы 45-59, 60-74, 75-89). Так, например, при увеличении концентрации HCl от 0 до 50 г/дм³ в растворе, содержащем 200 г/дм³ NaCl, растворимость PbSO₄ возрастает с 2,97 г/дм³ (0,27 %) до 9,47 г/дм³ (0,82 %). При постоянном значении концентрации HCl максимальное увеличение растворимости сульфата свинца - в диапазоне концентраций хлорида натрия 150-250 г/дм³, что наблюдается и в отсутствие HCl. Так, при увеличении концентрации NaCl с 0 до 150 г/дм³ в растворе, содержащем 20 г/дм³ HCl, растворимость PbSO₄ возрастает с 0,83 г/дм³ (0,08 %) до 3,77 г/дм³ (0,34 %), а со 150 до 250 г/дм³ NaCl увеличивается с 3,77 г/дм³ (0,34 %) до 13,03 г/дм³ (1,10 %) т.е. на 0,76 % против 0,26 (изотерма 8-83).

Полученные данные по растворимости сульфата свинца в системе PbSO₄-NaCl-HCl-H₂O при 20 °С свидетельствуют о повышении растворимости PbSO₄ в растворах хлорида натрия, содержащих соляную кислоту, во всем исследованном диапазоне концентраций HCl по сравнению с нейтральными растворами хлорида натрия.

Аналогичная зависимость прослеживается в данной системе и при 35 °С (рис. 8, б) с той лишь разницей, что растворимость сульфата свинца с повышением температуры увеличивается в среднем в 1,6- 1,7 раза.

Иная картина наблюдается для растворимости сульфата свинца в системе PbSO₄-NaCl-H₂SO₄-H₂O при 20 и 35 °С (рис. 9). На ортогональных проекциях изотермы 20 °С на координатные плоскости прослеживаемся тенденция к снижению растворимости сульфата свинца

с добавлением в растворы хлорида натрия серной кислоты уже при ее минимальных концентрациях (1-5 г/дм³). Причем особенно резкое падение растворимости PbSO₄ наблюдается в диапазоне концентраций NaCl 50-100 г/дм³. Так, например, в точке 1 (изотерма 1-15), где концентрация NaCl - 50 г/дм³, H₂SO₄ - 0, растворимость PbSO₄ - 0,09 % (0,93 г/дм³), а при концентрации - 3 г/дм³ (точка 3) - 0,02 % (0,17 г/дм³ PbSO₄). Для концентрации NaCl 100 г/дм³ эти же значения равны соответственно 1,66 г/дм³ (0,15 %) и 1,49 г/дм³ (0,14 %), при 10 г/дм³ H₂SO₄ - 0,90 г/дм³ (0,08 %). При концентрациях хлорида натрия 150-250 г/дм³ влияние серной кислоты на растворимость сульфата свинца менее заметно при всех исследованных значениях концентрации H₂SO₄.

Полученные данные по растворимости сульфата свинца в рассматриваемых четырехкомпонентных системах свидетельствуют о целесообразности применения в качестве интенсифицирующей добавки в процессе хлоридного выщелачивания свинца соляной, а не серной кислоты.

Разная растворимость сульфата (хлорида) свинца связана с устойчивостью комплексов, образованных хлор- и серусодержащими лигандами.

Как известно, образование комплексов с различным количеством координированных групп зависит прежде всего от абсолютной концентрации избытка лиганда, а не соотношения металл-лиганд. Увеличение числа лигандов, т.е. сдвиг вправо равновесия $MeR \rightleftharpoons MeR_2 \rightleftharpoons MeR_3 \rightleftharpoons MeR_n$ происходит при увеличении концентрации избытка реагента, в нашем случае ионов $C1^{n-}$ и So_4^{2-} . Условия перехода одного иона в другой, а также свойства отдельных комплексов зависят не только от количества лигандов в координационной сфере, но и от состава растворителя.

Таким образом, в исследованных нами системах состав хлоридных комплексов свинца может изменяться в зависимости от состава растворителя и концентрации хлорид- и сульфат-ионов. Особенно сильно это обстоятельство сказывается при комплексах невысокой прочности, которые образуют анионы O' и особенно So_4^{2-} . Способность к комплексообразованию, как известно, является функцией состояния окисления элемента и количественно может быть охарактеризована величиной изменения свободной энергии (изобарного потенциала) в процессе образования сольватированного центрального иона и сольватированных лигандов, т.е. значением констант устойчивости комплексов [102].

В исследованном диапазоне концентраций компонентов (до 50 г/дм³ HCl и H₂SO₄, до 250 г/дм³ NaCl), близких к используемым при выщелачивании, наибольшее влияние как комплексообразователь оказывает на растворимость сульфата свинца хлорид натрия.

Известно немало работ, в которых теоретическими расчетами, многочисленными потенциометрическими, полярографическими, спектрофотометрическими исследованиями и определениями растворимости в системе PbCl₂-MeCl-H₂O установлено существование четырех комплексов: PbCP, PbCl₂, PbCl₃⁻, PbCl₄²⁻ [3, 40, 58, 102, 141-145, 147, 197]. Было обнаружено [147], что общие константы устойчивости PbCl⁺ и PbCl, в растворах MeCl являются прямолинейными функциями ионных радиусов Me и возрастают с увеличением их радиусов (где Me - натрий, алюминий, калий, рубидий и цезий). При потенциометрических исследованиях хлоридных комплексов свинца при 25 °C в растворах NaCl графическим методом Ледена вычислены константы устойчивости ионов PbCl_n²⁻ [146]. Было определено, что логарифмы констант устойчивости ионов PbCPⁿ изменяются с возрастанием ионной силы растворов по кривым, имеющим минимумы, т.е. в некоторых случаях можно было бы расчетным путем определить возможность существования различных форм хлоридных комплексов свинца в зависимости от условий. Так, например, в системе PbCl₂-NaCl-H₂O при содержании в растворе 200 г/дм³ NaCl (или 120 г/дм³ Cl₂), согласно данным [197], распределение форм свинца будет следующим, %: Pb²⁺ - 0; PbCP - 2; PbCl₃⁻ - 26; PbCl₄²⁻ - 72, т.е. в данном случае хлорид свинца находится в растворе в основном в виде хлоридного комплекса PbCl₄²⁻.

Воспользоваться имеющимися данными для определения форм образующихся комплексов свинца в системах PbSO₄-NaCl-HCl-H₂O и PbSO₄-NaCl-H₂SO₄-H₂O мы не смогли, так как в исследованных другими авторами системах отсутствовали соляная и серная кислоты. Однако анализ имеющихся в литературе данных позволяет понять причины разной склонности к комплексообразованию со свинцом хлорид- и сульфат-ионов.

Повышение растворимости сульфата свинца в системе PbSO₄-NaCl-HCl-H₂O (табл. 3, 4 и рис. 8) с увеличением содержания NaCl и HCl является следствием роста суммарной концентрации избытка лиганда, т.е. ионов Cl⁻. Однако разные кислотные остатки не в одинаковой степени склонны к комплексообразованию с данным центральным ионом, что в ряде случаев можно связывать с поляризационными свойствами частиц и, в

частности, с величиной молекулярной рефракции.

На образование хлоридных комплексов свинца влияют многие анионы. Особенно заметно затрудняют комплексообразование сульфат- ионы, что связано, очевидно, со сдвигом равновесия реакции:



в сторону образования сульфата свинца. Однако, чем выше кислотность раствора, тем легче образуются хлоридные комплексы. Это объясняется тем, что в сильноокислых растворах диссоциация серной кислоты происходит с образованием наряду с ионами So_4^{2-} в значительной степени HSO_4^- ионов, слабее связывающих катионы [57].

Из полученных нами данных (рис. 9, а) видно, что при невысоких концентрациях NaCl (изотермы 1-15 и 16-30) в диапазоне низких концентраций H_2So_4 особенно заметно отрицательное влияние сульфат- ионов на образование хлоридных комплексов свинца, что обусловило резкое снижение растворимости PbSo_4 . С дальнейшим повышением кислотности раствора происходит выравнивание изотермы растворимости PbSo_4 , так как уменьшается отрицательное влияние сульфат- ионов на комплексообразование. С увеличением концентрации NaCl при наличии значительного избытка хлорид-ионов влияние сульфат- ионов в сильной мере снижается, о чем можно судить по изотермам 46-60 и 61-75.

Выявленные в исследованной при 20 °С системе закономерности сохраняются и для изотермы 35 °С (рис. 9, б).

Исследование проведено нами в целях изучения растворимости сульфата свинца в растворах хлорида натрия, содержащих соляную или серную кислоты, в диапазоне низких их концентраций, т.е. в пределах, необходимых для решения основной задачи - определения оптимальной интенсифицирующей добавки в процессе хлоридного

выщелачивания свинца из свинцово-цинковой руды. Детальное изучение систем $PbSO_4-NaCl-HCl-H_2O$ и $PbSO_4-NaCl-H_2SO_4-H_2O$ во всем диапазоне концентраций компонентов не предусматривалось, так как эта работа по своему объему может быть объектом самостоятельных исследований и исследование этих систем с применением физикохимических методов исследования для определения форм образующихся комплексных соединений в полном диапазоне концентраций компонентов представляет значительный теоретический и практический интерес.

6. Изучение кинетики электрохимического окисления галенита и пирита в хлоридных и сульфатных растворах

Исследования проводились с природными сульфидными минералами свинца и железа - галенитом и пиритом с месторождения Коксу Текелийской металлогенической зоны. Химический состав образцов, %: в галените - 84,00 Pb, 13,25 S; в пирите - 46,30 Fe, 51,20 S. Микроскопический анализ показал, что образец галенита содержал небольшое количество сфалерита с тонкой эмульсионной вкрапленностью пирита, а пирит - единичные вкрапления сфалерита и кварц.

Исходя из того, что данные минералы обладают хорошей электронной проводимостью и растворение их в слабых растворах кислот протекает в основном по электрохимическому механизму [189], процессы, происходящие при их окислении, должны быть подобны протекающим при электрохимической коррозии и описываться теми же положениями и уравнениями. Поэтому нами в ходе работы процесс растворения минералов рассматривался как электрохимический и для его изучения использовались потенциостатические методы исследования.

Методика исследований

Для изучения поведения галенита и пирита при окислении их анодно поляризовали, что позволяло создать условия, идентичные условиям окислительного выщелачивания. Рабочие электроды готовили по известным методикам [2]. Электрический контакт к поверхности минерала подводили следующим образом. На тщательно очищенную поверхность минерала электролитически осаждалась медь из сульфатного электролита, а затем к осажденной меди припаивался токо- подвод. Омическое сопротивление в месте контакта для галенитового электрода составляло 1-5

Ом, а для пиритового - 50-100. Приготовленный таким образом минерал запрессовывался в тефлоновом дисковом вращающемся электроде (ДВЭ), после чего рабочая поверхность шлифовалась и полировалась по методикам, используемым в металлографии [78]. Площадь рабочих поверхностей составляла 1-2,5 см². Все использованные в ходе работы реактивы были марки "х.ч.", растворы электролитов готовились на бидистиллированной воде.

Электрохимические измерения проводились при помощи потенциостата П-5848 и регистрировались потенциометром ЛКД-4. Количество электричества, проходящее через электрохимическую систему, отмечалось интегратором постоянного тока ИПТ-1. Для вспомогательных замеров использовали высокоомные приборы (В-17 и т.д.).

Электрохимические опыты проводились в термостатированной стандартной трехэлектродной ячейке при 25 °С, в качестве электрода сравнения использовался насыщенный каломельный электрод (НКЭ), потенциал которого составил +0,245 В относительно стандартного водородного электрода (СВЭ). В дальнейшем все потенциалы в работе приводятся относительно НКЭ. Пространство для вспомогательного платинового электрода было изолировано от общего объема ионитовой мембраной.

Для обеспечения равнодоступности поверхности рабочего электрода использовали метод дискового вращающегося электрода [167]. Во вращение ДВЭ приводился электрическим двигателем МР-10 с плавной регулировкой частоты вращения. Частоту вращения вала двигателя измеряли тахометром.

В качестве электролитов использовали чистые растворы 0,1 н серной и соляной кислот, а также с добавками в качестве комплексообразователя хлорида натрия в количестве 200 г/дм³. Значение этой концентрации выбрано исходя из того, что предыдущими исследованиями было показано, что такое количество его в растворе является оптимальным при выщелачивании сульфидных свинцовоцинковых руд [74].

Результаты исследований

На первом этапе изучалось поведение сульфидов свинца и железа в процессе анодной поляризации в зависимости от налагаемого на них потенциала, для чего были сняты поляризационные кривые в потенциодинамическом режиме при $\omega = 0$ об/мин (рис. 10). Анодный потенциал линейно изменялся во времени со скоростью 1 мВ/с. Поляризацию проводили до потенциала +2,0 В.

Если для пирита форма поляризационных кривых, снятых в различных электролитах, имеет простой вид (рис. 10, а), то для галенита (рис. 10, б) характерно наличие на поляризационных кривых нескольких экстремумов различной интенсивности. Исходя из этого, можно говорить о том, что анодное окисление галенита представляет собой сложный многостадийный процесс. Следует отметить, что полученные зависимости воспроизводились без каких-либо качественных изменений для всех образцов минералов, использованных в работе. Таким образом, вероятнее всего, определяющую роль в исследуемых эффектах играют физико-химические процессы на поверхности раздела фаз сульфид - продукты окисления - электролит, а не объемные свойства сульфидов.

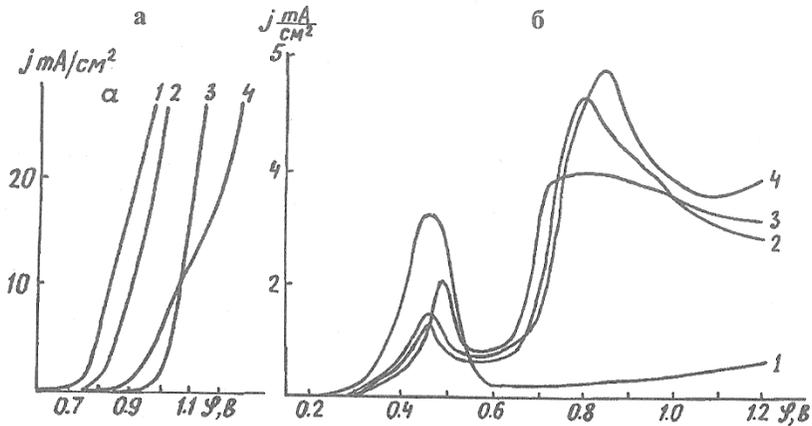


Рис. 10. Поляризационные кривые анодного окисления: а - пирита, б - галенита.
 C_{HCl} , Н: 1, 2 - 0,1; C_{NaCl} , Н: 2, 4 - 3,42; $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, Н: 3, 4 - 0,1

В случае использования в качестве анода галенита на его поверхности отмечалось образование слоя продуктов окисления, который препятствовал дальнейшему окислению минерала, что характеризовалось уменьшением плотности электрического тока, протекающего через электрохимическую систему.

Так, по форме поляризационных кривых видно, что по мере увеличения положительного потенциала анода (рис. 10, б) происходит постепенная пассивация поверхности минерала. В 0,1 н растворе серной кислоты процесс пассивации галенита начинается при потенциале +0,45 - +0,50 В, а в 0,1 н растворе соляной кислоты он значительно смещается в положительную сторону до +0,80 - +0,90 В. Добавление в электролит хлорида натрия также смещает начало пассивации галенита в положительную область.

При анодной поляризации пирита образования твердых продуктов окисления на поверхности электрода до потенциала +0,8 - +0,9 В не наблюдалось. При потенциалах выше +0,9 В отмечалось образование очень тонкой пленки в виде побежалости, похожей на окалину, которая не накладывала ограничений на процесс окисления пирита. Это подтверждается и формой поляризации кривых, снятых для пирита (рис. 10, а).

Для идентификации образовавшихся при анодной поляризации минералов продуктов окисления, которые оказывают пассивирующее действие, были использованы рентгенографический, ИК-спектрофотометрический и микроскопический методы анализа. В связи с тем, что в процессе анодного окисления образовывалась элементная сера аморфной модификации, определить ее наличие в продуктах окисления вышеперечисленными методами не представлялось возможным. Поэтому ее идентифицировали по селективной растворимости в бензоле и сероуглероде[15].

Проведенные физико-химические исследования показали, что процесс анодного окисления галенита протекает стадийно по двум направлениям: с образованием элементной серы и кислородсодержащих соединений серы, причем соотношение количеств вышеуказанных продуктов изменяется линейно с изменением потенциала. Так, область образования элементной серы при анодном окислении галенита ⁷¹лежит в основном в диапазоне потенциалов +0,3 - +0,5 В. С дальнейшим

ростом потенциала в продуктах окисления отмечается появление кислородсодержащих соединений, количество их постепенно растет с увеличением потенциала и практически не зависит от температуры.

В 0,1 н растворе серной кислоты на поверхности электрода (галенита) совместно с образованием элементарной серы образуется сульфат свинца. Это подтверждается результатами ИК-спектрофотометрии продуктов окисления, полученных при постоянных потенциалах, которые устанавливают характерные полосы поглощения, соответствующие сульфат-иону при 600-610 см^{-1} и при 1090-1110 (рис. 11). Причем наличие сульфат-ионов в продуктах окисления наблюдается во всем диапазоне анодной поляризации, что связано с взаимодействием освобожденного катиона свинца с сульфат-ионом электролита.

При добавлении в 0,1н раствор серной кислоты хлорида натрия (3,42 н) наличие кислородных соединений серы в продуктах окисления галенита отмечается при потенциалах выше +0,55 В (рис. 11). Эти же результаты были подтверждены данными рентгенографического и микроскопического методов анализа. Кроме того, этими методами было обнаружено, что помимо сульфата при потенциалах более +0,5 В в слое продуктов окисления присутствуют хлорид свинца, гидроксисульфат $\text{Pb}_2\text{SO}_4(\text{OH})_2$, гидроксикарбонатсульфат $\text{Pb}_4\text{SO}_4(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ и

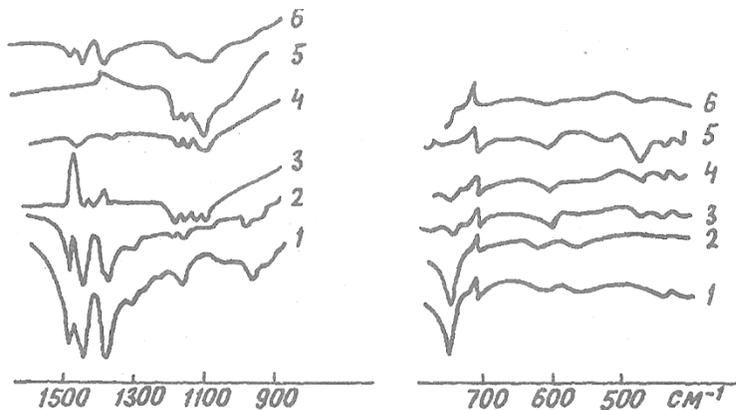


Рис. 11. ИК-спектры продуктов анодного окисления исходного галенита (6).

φ_a , мВ: 1 = +700; 2 = +400; 3 = +270; 4 = +550; 5 = +900.

$\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, Н: 1-5 - 0,1; C_{NaCl} , Н: 1, 2 - 3,42

окисульфат свинца $PbSO_4$ - PbO , доля которого значительно возрастает при +0,7 В (рис. 12).

В солянокислых растворах, как чистых (0,1 н HCl), так и с добавлением хлорида натрия, образуются преимущественно водорастворимые хлоридные и оксихлоридные соединения, поэтому поверхность

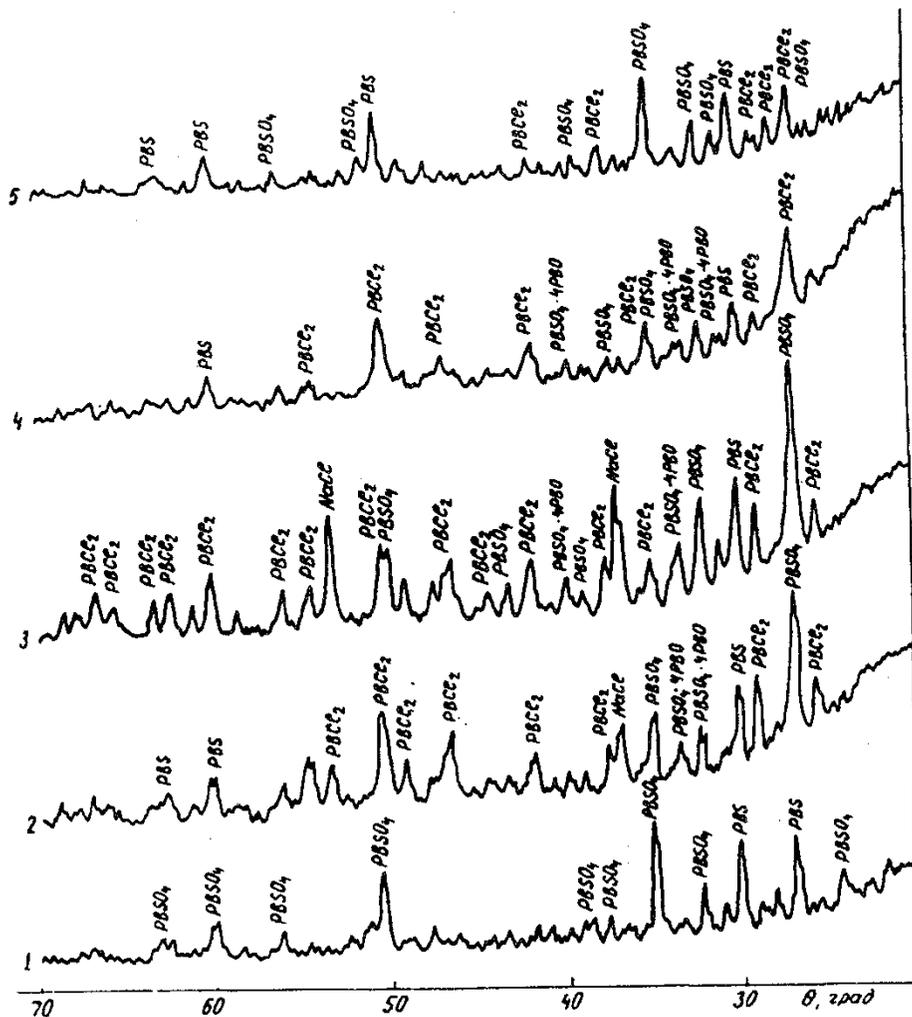


Рис. 12. Рентгенограммы продуктов анодного окисления. ϕ , мВ: 1, 3 = +700; 2 = +550; 4, 5 = +800. $C_{H_2SO_4}$, Н: 1-3 - 0,1; C_{HCl} , Н: 4, 5 - 0,1; C_{NaCl} , Н: 1-3, 5 - 3,42

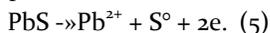
электрода покрыта, в основном, элементарной серой и небольшим количеством хлорида свинца. При потенциалах более +0,6 В в поверхностном слое появляются вкрапления $PbSO_4$ - PbO и $Pb_4SO_4(CO_3)_2(OH)_2$.

Как уже отмечалось выше, при анодном окислении пирита на поверхности электрода практически не образуется нерастворимых или труднорастворимых продуктов. Поэтому исследовались только растворы после поляризации. Качественный анализ их показал, что при окислении пирита в солянокислых средах железо переходит в раствор в виде иона Fe (III), а в сернокислых - в виде иона Fe (II). Кроме того, в солянокислых электролитах отмечено появление после поляризации сульфат-ионов. Для более детального изучения окисления минералов при их анодной поляризации были проведены эксперименты по определению стехиометрии процесса, которую определяли кулонометрическим методом, позволяющим наиболее полно описать электрохимическую реакцию анодного растворения минералов [184].

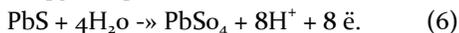
Поляризацию образцов минералов проводили при постоянных потенциалах, наиболее характерных для анодных поляризационных кривых (рис. 10).

Результаты экспериментов приведены в табл. 6.

Как видно, преобладающая реакция окисления галенита идет с образованием элементарной серы:



И только при потенциалах выше +0,4 - +0,5 В образуется заметное количество кислород-серусодержащих соединений свинца по реакции (6):



Полученные данные не соответствуют параметрам известной диаграммы Пурбэ для системы $Pb-S-H_2O$, отражающей зависимость областей существования различных соединений свинца от потенциала и кислотности раствора, поскольку при $pH=1$ выше 0,25 В должен образовываться сульфат свинца. Такое отклонение связано с образованием малорастворимых и комплексных соединений свинца.

Как следует из полученных данных, доля окисленных соединений возрастает с увеличением потенциала анода.

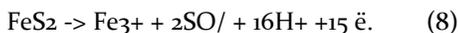
Таблица 6. Результаты кулонометрических измерений анодного растворения минералов в зависимости от состава электролита ($V=180 \text{ см}^3$, $\tau=120 \text{ мин}$)

В, (НКЭ)	Количество электричества, Кл	Концентрация металла, г/дм ³	Масса металла, г	Число электронов, участвующих в реакции
PbS - 0,1 н HCl				
+0,2	1,27589	$1,56 \cdot 10^{-2}$	$2,81 \cdot 10^{-3}$	0,98
+0,4	8,04751	$4,31 \cdot 10^{-2}$	$7,75 \cdot 10^{-3}$	2,23
+0,6	20,22143	$9,72 \cdot 10^{-2}$	$1,75 \cdot 10^{-2}$	2,50
+0,8	44,90274	$1,81 \cdot 10^{-1}$	$3,26 \cdot 10^{-2}$	2,96
FeS ₂ - 0,1 н HCl				
+0,8	41,46300	$8,89 \cdot 10^{-3}$	$1,60 \cdot 10^{-3}$	15,04
PbS - 0,1 н HCl - 3,42 н NaCl				
+0,2	3,52225	$1,75 \cdot 10^{-2}$	$3,15 \cdot 10^{-3}$	2,40
+0,4	19,83469	$9,67 \cdot 10^{-2}$	$1,74 \cdot 10^{-2}$	2,44
+0,6	35,77552	$1,34 \cdot 10^{-1}$	$2,41 \cdot 10^{-2}$	3,19
+0,8	33,85206	$1,33 \cdot 10^{-1}$	$2,40 \cdot 10^{-2}$	3,03
FeS ₂ - 0,1 н HCl - 3,42 н NaCl				
+0,8	14,09357	$2,32 \cdot 10^{-3}$	$4,18 \cdot 10^{-4}$	19,51
PbS - 0,1 н H ₂ SO ₄ - 3,42 н NaCl				
+0,2	3,14306	$2,58 \cdot 10^{-2}$	$4,64 \cdot 10^{-3}$	1,45
+0,4	23,06030	$1,21 \cdot 10^{-1}$	$2,18 \cdot 10^{-2}$	2,27
+0,55	31,02442	$1,36 \cdot 10^{-1}$	$2,45 \cdot 10^{-2}$	2,71
+0,7	40,96142	$1,94 \cdot 10^{-1}$	$3,49 \cdot 10^{-2}$	2,51
FeS ₂ - 0,1 н H ₂ SO ₄ - 3,42 н NaCl				
+0,8	27,14968	$1,02 \cdot 10^{-2}$	$1,828 \cdot 10^{-3}$	8,60
PbS - 0,1 н H ₂ SO ₄				
+0,2	0,16599	$1,22 \cdot 10^{-3}$	$2,20 \cdot 10^{-4}$	1,62
+0,4	0,39401	$2,61 \cdot 10^{-3}$	$4,70 \cdot 10^{-4}$	1,80
+0,6	0,77908	$4,53 \cdot 10^{-3}$	$8,16 \cdot 10^{-4}$	2,05
+0,8	2,07810	$10,77 \cdot 10^{-3}$	$1,94 \cdot 10^{-3}$	2,30
FeS ₂ - 0,1 н H ₂ SO ₄				
+0,8	17,42323	$7,89 \cdot 10^{-3}$	$1,42 \cdot 10^{-3}$	7,10

Количество электронов, участвующих в процессе окисления пирита, немного выше стехиометрического. Судя по результатам кулонометрических измерений, окисление пирита в серноокислых растворах идет по реакции (7):



возможно окисление сульфид-иона до сульфат-иона, а в соляно-кислых растворах - с образованием водорастворимого сульфата Fe (III) по реакции (8):



Изучение кинетики растворения минералов

Изучение кинетики процессов анодного окисления пирита и галенита проводили потенциодинамическим методом на вращающемся дисковом электроде после предварительной выдержки исследуемых электродов в рабочих растворах электролитов для установления стационарного потенциала. В течение десяти минут потенциалы смещались и практически стабилизировались на значениях, приведенных в табл. 7.

Таблица 7. Значения стационарных потенциалов минералов в различных растворителях

Электролит	$\Phi_{\text{стат.}} (\text{PbS}), \text{ В (отн. НКЭ)}$	$\Phi_{\text{стат.}} (\text{FeS}_2), \text{ В (отн. НКЭ)}$
0,1 н H_2SO_4	+0,060	+0,185
0,1 н H_2SO_4 - 3,42 н NaCl	+0,015 ÷ +0,020	+0,310
0,1 н HCl	+0,070 ÷ +0,080	+0,345
0,1 н HCl - 3,42 н NaCl	+0,018 ÷ +0,020	+0,320

Поляризационные кривые снимали при линейной развертке потенциала со скоростью 1 мВ/е при 25 °С. По форме поляризационных кривых можно проследить за тем, как по мере роста потенциала электрода изменяется скорость процесса, так как величина электрического тока, протекающего через электрохимическую систему, прямо пропорциональна скорости электрохимического процесса.

Скорость окисления галенита с увеличением потенциала возрастает и достигает своего максимального значения при потенциале +0,5-+0,8 В в зависимости от состава электролита. Резкое падение тока после достижения им максимального значения, по-видимому, объясняется концентрационной поляризацией и пассивацией поверхности галенита, так как наряду с окислением серы до элементарной происходит ее окисление до сульфат-иона.

По значениям плотности тока и потенциала для участка поляризационной кривой, соответствующего основной стадии окисления, были построены зависимости в координатах $(\varphi_a - \ln i_a)$ (рис. 13, 14). Установлено, что эта зависимость на данном участке носит прямолинейный характер, т.е. описывается уравнением Тафеля для больших значений перенапряжений (9):

где i_a - плотность анодного тока; i_0 - плотность тока обмена; n - число электронов, участвующих в электрохимической реакции; $(1-\alpha)$ - коэффициент переноса.

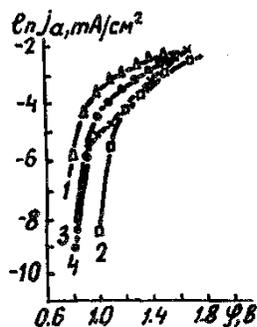
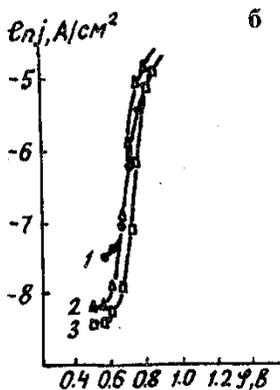
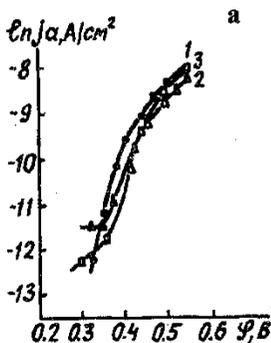


Рис. 13. Зависимость $\varphi - \ln i_a$ для FeS_2 . C_{HCl} , Н: 1, 4 - 0,1; $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, Н: 2, 3 - 0,1; C_{NaCl} , Н: 3, 4 - 3,42

Рис. 13. Зависимость $\varphi - \ln i_a$ для PbS в растворе 0,1 н H_2SO_4 (а) и 0,1 н HCl (б). ω , об./мин.: 1 - 0; 2 - 500; 3 - 1500



По тангенсу угла наклона тафелевской прямой $\partial\varphi_a/\partial\ln i_a$ определены коэффициенты $B = \frac{RT}{(1-\alpha)nF}$ и $(1-\alpha)$, значения которых приведены в табл. 8.

Таблица 8. Значения коэффициентов $B = \partial\varphi/\partial\ln i_a$ и $(1-\alpha)$ в зависимости от состава электролита

Частота вращения ДВЭ, об./мин	Для галенита		Для пирита	
	B	(1- α)	B	(1- α)
0,1 н HCl				
0	0,057	0,22	0,39	$4,39 \cdot 10^{-3}$
500	0,049	0,26	0,31	$5,52 \cdot 10^{-3}$
1500	0,034	0,37	0,29	$5,90 \cdot 10^{-3}$
0,1 н H ₂ SO ₄				
0	0,046	0,27	0,44	$1,94 \cdot 10^{-2}$
500	0,049	0,26	0,36	$3,56 \cdot 10^{-2}$
1500	0,034	0,37	0,34	$3,77 \cdot 10^{-2}$
0,1 н HCl - 3,42 н NaCl				
0	0,049	0,26	0,24	$7,13 \cdot 10^{-3}$
500	0,040	0,32	0,20	$8,55 \cdot 10^{-3}$
1500	0,030	0,43	0,19	$9,00 \cdot 10^{-3}$
0,1 н H ₂ SO ₄ - 3,42 н NaCl				
0	0,043	0,30	0,43	$2,98 \cdot 10^{-2}$
500	0,036	0,36	0,40	$3,21 \cdot 10^{-2}$
1500	0,032	0,40	0,37	$3,47 \cdot 10^{-2}$

Установить точные значения плотности тока обмена графически не удалось ввиду того, что невозможно было определить величину равновесного потенциала минерала в исследуемых растворах. Однако значения рассчитанных коэффициентов B и $(1-\alpha)$ позволяют судить о том, при каких условиях процесс окисления минерала протекает с меньшими трудностями. Значения коэффициентов B для пирита на порядок больше, следовательно, окисление его протекает гораздо труднее, чем окисление галенита. Учитывая, что окисление пирита начинается

при потенциалах более +0,8 В и что стационарный потенциал, который устанавливается на границе раздела фаз пирит-электролит, составляет +0,3 В, можно говорить, что пирит при наличии контакта с галенитом будет играть роль катода в образуемых гальванических парах, т.е. он практически не будет окисляться. При этом основной деполяризующей реакцией, протекающей на его поверхности, станет реакция восстановления растворенного кислорода (10):



Этот вывод подтверждают результаты проводимых ранее исследований [93,136,183,190], в которых установлено, что в образующейся при контакте двух сульфидов гальванической паре более электроположительный минерал играет роль катода, а более электроотрицательный - роль анода. Возникающая при этом разность потенциалов обуславливает более быстрое окисление и растворение сульфида с низким потенциалом. При совместном нахождении электроположительных и электроотрицательных минералов раствор обогащается ионами тяжелых металлов электроотрицательного минерала, причем степень обогащения больше в случае наличия минералов, имеющих большую разность потенциалов.

По данным табл. 8 и по поляризационным кривым (рис. 14) видно, что скорость окисления галенита в солянокислых и хлоридных электролитах зависит от частоты вращения ДВЭ. При достижении частоты вращения ДВЭ 500 об/мин ограничения, связанные с трудностями внешней диффузии, практически исчезают. И только при окислении галенита в 0,1 н растворе серной кислоты скорость вращения ДВЭ не оказывает никакого влияния на скорость окисления галенита.

Для более полного изучения кинетики процессов окисления пирита и галенита экспериментально температурно-кинетическим методом определены значения энергии активации [104, 192].

В соответствии с уравнением Аррениуса (11):

$$\frac{W}{RT^2} = \left(\frac{\partial \ln i}{\partial T} \right)_{p\phi_m}, \quad (11)$$

где W - истинная энергия активации; $p\phi_m$ - гальвани-потенциал для границы электрод-раствор.

Однако по уравнению (30) истинную энергию активации определить нельзя, т.к. невозможно осуществить условие $p\varnothing_m = \text{const}$ для измерения тока при различных температурах ($\eta=0$). Поэтому нами экспериментально устанавливалась так называемая кажущаяся (эффективная) энергия активации A , для которой уравнение Аррениуса записывается в виде (12):

$$\frac{A}{RT^2} = \left(\frac{\partial \ln i_a}{\partial T} \right)_n \quad (12)$$

Значения эффективной энергии активации процесса анодного окисления минералов были определены графически по зависимости

$\ln i_a - \frac{1}{T}$ для интервала 20-55 °С (табл. 9).

Как следует из данных табл. 9, в случае анодного окисления галенита в серноокислых растворах при потенциалах 0,500-0,600 В скорость процесса окисления ограничена скоростью электрохимической реакции (50-54 кДж/моль). В хлоридных растворах процесс окисления галенита протекает в основном в переходном диффузионно-кинетическом режиме (22-39 кДж/моль) во всем исследованном диапазоне потенциалов, т.е. ограничения скорости процесса связаны как со скоростью электрохимической реакции, так и с диффузионными затруднениями, обусловленными преимущественно образованием пленки нерастворимых продуктов реакции.

Как известно [184], величина энергии активации процессов существенно зависит от условий их реализации. В электродных процессах изменение потенциала халькогенида приводит к ее резким изменениям. Это связано чаще всего с переходом процесса из кинетической области в диффузионную. Так, при анодном окислении пирита (табл. 9) значения экспериментально определенных нами эффективных активации во всех электролитах падают с увеличением потенциала, что свидетельствует о переходе процесса из кинетического режима в диффузионно-кинетический и диффузионный (0,1 н H_2SO_4). Для пирита диффузионные затруднения возникают при переносе продуктов окисления в объем раствора, а для галенита - через слой элементной серы и сульфатов свинца, покрывающих поверхность минерала.

Таблица 9. Значения эффективной энергии активации процесса анодного окисления минералов в зависимости от состава электролита

Потенциал, В	Энергия активации, кДж/моль	Потенциал, В	Энергия активации, кДж/моль
Галенит		Пирит	
0,1 н H ₂ SO ₄			
0,200	24,996	0,750	62,027
0,400	30,449	0,800	44,070
0,500	50,749	0,850	30,446
0,600	56,936	0,900	20,423
0,1н H ₂ SO ₄ - 3,42 н NaCl			
0,200	18,203	0,750	57,744
0,400	33,097	0,800	47,847
0,500	38,947	0,850	38,946
0,600	50,749	0,900	25,372
0,1 н HCl			
0,200	44,070	0,750	52,335
0,400	41,277	0,800	42,872
0,500	36,727	0,850	32,205
0,600	36,408	0,900	31,594
0,1 н HCl - 3,42 н NaCl			
0,200	26,167	0,750	152,249
0,400	24,627	0,800	128,830
0,500	23,923	0,850	73,750
0,600	22,324	0,900	41,736

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что на первой стадии выщелачивания взаимодействие галенита с раствором серной кислоты протекает по электрохимическому механизму. При этом преобладающими продуктами окисления галенита являются элементарная сера и нерастворимые кислород-серосодержащие соединения свинца, которые по мере образования накапливаются на поверхности минерала, что приводит к его пассивации. Отмечено также, что доля последних возрастает

с увеличением подаваемого на минерал. В связи с этим, для более эффективного проведения процесса на первой стадии выщелачивания требуются значения окислительно-восстановительного потенциала выщелачивающего раствора 0,4-0,5 В.

Для перевода нерастворимых кислород-серусодержащих соединений свинца в водорастворимую форму использовался водный раствор хлорида натрия (200 г/дм³), а для доокисления галенита в качестве интенсифицирующих реагентов вводились серная или соляная кислоты. Изучение влияния состава электролита на скорость растворения галенита показало, что наиболее эффективным растворителем является раствор хлорида натрия с добавками соляной кислоты в качестве интенсификатора. Кроме того, при использовании солянокислых хлоридных растворов окисление пирита протекает с образованием соединений Fe (III), что позволит значительно упростить дальнейшую очистку растворов.

Глава 3

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ КОКСУ СПОСОБОМ ПЕРКОЛЯЦИОННОГО (ПОДЗЕМНОГО) ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

Как показали исследования процесса коллективного выщелачивания забалансовой руды месторождения Коксу и кристаллооптические исследования образцов руды в процессе выщелачивания серной кислотой, результаты которых изложены в главе 2, наиболее эффективна предложенная нами технологическая схема селективного извлечения металлов в раствор. На ее первой стадии осуществляется выщелачивание цинка слабыми растворами серной кислоты с одновременным переходом сульфида и карбоната свинца в нерастворимую сульфатную форму. Образовавшийся сульфат свинца переводится на второй стадии в раствор хлоридом натрия с образованием хлоридных комплексов свинца.

Влияние различных факторов на процесс перколяционного выщелачивания не во всех опытах устанавливалось до оптимального количества (70-80 %) ввиду длительности процесса. Исследования на полноту извлечения металлов проводились после того, как были определены основные параметры этого процесса.

1. Исследование основных факторов, влияющих на процесс выщелачивания цинка растворами серной кислоты

Основные параметры процесса перколяционного выщелачивания свинцово-цинковой руды установлены на укрупненной перколяционной установке, описанной в главе 2.

В задачу настоящего исследования входило изучение различных физико-химических факторов, оказывающих влияние на скорость и полноту перколяционного извлечения свинца и цинка из руды место-

рождения Коксу в раствор. Вначале проведена отработка методики перколяционного выщелачивания, в ходе которой определена влаго-емкость и продолжительность влагонасыщения руды.

Многочисленными теоретическими работами и практикой выщелачивания медных руд установлено, что наиболее эффективна подача выщелачивающего раствора методом периодического окисления и орошения, а не методом затопления, так как в этот период окислительные процессы протекают значительно слабее. При периодическом орошении достигается сочетание процесса выщелачивания образовавшихся растворимых соединений и самого процесса окисления сульфидов, протекающего на границе раздела трех фаз: твердой, жидкой и газообразной. В связи с этим выщелачивание проводилось методом орошения.

Были изучены следующие факторы: влияние плотности орошения, концентрации серной кислоты, режима вывода и замены выщелачивающего раствора, пауз в орошении на извлечение цинка из руды.

Влияние плотности орошения на извлечение цинка

Очевидно, что применение высокой плотности орошения (т.е. отношения количества выщелачивающего раствора к весу взятой руды), так же как и повышенных концентраций серной кислоты, будет способствовать ускорению процесса выщелачивания. Однако поддержание высоких значений концентрации кислоты и, особенно, плотности орошения не всегда возможно и оправдано технологически и экономически. Для этого требуется большой объем сборных и орошающих емкостей, значительные диаметры трубопроводов и насосы высокой мощности.

Для определения возможности выщелачивания руды при пониженных значениях плотности орошения и концентрации серной кислоты были использованы перколяторы, в каждый из которых загружалось по 15 кг руды.

В качестве объекта исследования использовалась проба свинцово-цинковой руды одного из участков месторождения Коксу, следующего состава, мае. %: Pb 5,40; Zn 1,45; SiO₂ 68,71; CaO 1,62; MgO 3,01; Fe₂O₃ 8,24; Al₂O₃ 1,01; S_{обм} 2,52; S_{сoд} 0,92; Cd 0,04; As 0,063; Sb-0,15; C 1,97!

Как было установлено ранее, руда месторождения Коксу относится к рудам смешанного типа, т.е. содержит свинец и цинк в сульфидной и

окисленной формах, что подтверждают данные фазового химического анализа, приведенные ниже:

Фаза	Сульфид	Сульфат	Карбонат	Силикат	Сумма
Свинец, %	2,90	0,60	1,60	0,30	5,40
Цинк, %	0,61	0,03	0,51	0,30	1,45

В задачу настоящего исследования не входило изучение влияния крупности руды на процесс выщелачивания, в связи с чем руда дробилась до крупности -20 мм.

Для определения оптимальной плотности орошения было проведено 10 опытов, в которых ее величина менялась от 30 до 1000 $\text{дм}^3/\text{т}$ руды при прочих равных условиях. Концентрация серной кислоты в растворе была 15 $\text{г}/\text{дм}^3$, после каждых десяти орошений без вывода раствора следовал вывод всего обогащенного цинком раствора с одновременной заменой его исходным раствором. Поэтому весь процесс выщелачивания можно условно разделить на рабочие периоды, каждый из которых состоит из 10 циклов орошения, разделенных двухсуточной паузой. После каждого орошения отбирались пробы для анализа на содержание в растворе цинка.

Данная серия опытов продолжалась 306 календарных суток, за этот период было проведено 220 орошений, из них 22 - с выводом всего раствора. Результаты представлены в табл. 10, где показаны концентрации цинка в выведенных товарных растворах и общее его извлечение.

Наиболее высокое количество цинка переходит в начальный период выщелачивания. Так, в 1-м рабочем периоде выведенные товарные растворы содержат от 2,43 до 10,10 $\text{г}/\text{дм}^3$ Zn в зависимости от плотности орошения. Во 2-м - от 1,54 до 8,70 $\text{г}/\text{дм}^3$ цинка. В дальнейшем концентрация цинка в товарных растворах снижалась, и в 22-м периоде составляет от 0,02 до 1,69 $\text{г}/\text{дм}^3$ при плотностях орошения от 1000 до 30 $\text{дм}^3/\text{т}$ соответственно.

При определении оптимального значения плотности орошения учитывались объемы оборачиваемых растворов, скорость извлечения цинка и его концентрации, так как приемлемые результаты выделения цинка из товарных растворов достигаются при его концентрациях не ниже 2 $\text{г}/\text{дм}^3$.

Таблица 10. Влияние плотности орошения при перколяционном выщелачивании на концентрацию и извлечение цинка

Количество рабочих периодов	Концентрация цинка в растворе, г/дм ³ *									
	30	50	70	100	150	200	300	400	500	1000
1	10,10	9,65	7,0	5,78	5,10	4,90	4,50	4,30	4,20	2,42
2	8,70	7,39	6,21	4,94	4,49	3,77	3,59	2,93	2,38	1,54
3	6,28	6,52	5,84	4,38	3,96	3,00	2,80	2,15	1,59	0,99
4	5,32	5,51	5,36	3,91	3,38	2,54	2,05	1,56	1,09	0,67
5	4,83	4,64	4,99	3,55	2,95	2,17	1,53	1,11	0,77	0,49
6	4,64	4,03	4,68	3,19	2,29	1,87	1,10	0,84	0,59	0,35
7	4,45	3,71	4,27	2,91	1,94	1,61	0,76	0,68	0,52	0,27
3	4,25	3,48	3,89	2,73	1,86	1,38	0,64	0,51	0,46	0,22
9	4,16	3,31	3,40	2,75	1,68	1,28	0,60	0,49	0,42	0,18
10	4,06	2,99	3,00	2,70	1,57	1,14	0,61	0,47	0,38	0,15
11	3,96	2,90	2,65	2,39	1,42	1,07	0,58	0,46	0,35	0,13
12	3,58	2,64	2,13	2,13	1,31	0,94	0,55	0,42	0,33	0,12
13	3,29	2,41	1,88	1,75	1,14	0,86	0,46	0,37	0,31	0,10
14	2,90	1,97	1,66	1,64	0,99	0,74	0,43	0,33	0,27	0,09
15	2,80	1,74	1,49	1,57	0,89	0,72	0,41	0,28	0,24	0,07
16	2,71	1,51	1,35	1,32	0,76	0,70	0,37	0,23	0,22	0,07
17	2,56	1,42	1,20	1,13	0,71	0,65	0,36	0,18	0,19	0,06
18	2,37	1,39	1,1	1,04	0,69	0,62	0,33	0,15	0,17	0,05
19	2,03	1,28	0,83	0,88	0,62	0,62	0,28	0,14	0,16	0,04
13	1,93	1,39	1,25	0,80	0,53	0,59	0,28	0,14	0,16	0,04
21	1,84	1,39	0,93	0,64	0,48	0,50	0,26	0,13	0,11	0,03
22	1,69	1,36	0,87	0,55	0,48	0,49	0,24	0,13	0,09	0,02
Средняя С _{Zn} в товарн. ра-ре, г/дм ³	4,0	3,30	,98	,39	1,79	1,46	1,03	0,82	0,68	0,37
Всего извлечено Zn, %	18,30	25,05	31,65	36,30	40,65	44,4	47,1	49,65	51,75	55,8

*30-1000 - плотность орошения.

Данные табл. 10 свидетельствуют о резком снижении степени извлечения цинка с уменьшением плотности орошения с 1000 до 30 дм³/т. Если при плотности орошения 1000 дм³/т извлечение составило 55,8 % цинка, то при 30 дм³/т - 18,4 %, т.е. в 3 раза меньше. Однако величина плотности орошения 1000 дм³/т весьма далека от практической и вряд ли может быть применена в промышленных условиях. Поэтому удобнее сравнивать более низкие значения плотности орошения.

С увеличением плотности орошения со 150 до 500 $\text{дм}^3/\text{т}$ извлечение цинка возрастает с 40,65 до 51,75 %, а его средняя концентрация в товарных растворах снижается при этом с 1,79 до 0,68 $\text{г}/\text{дм}^3$. Поскольку выделение цинка из таких растворов (менее 2 $\text{г}/\text{дм}^3$ Zn) сопряжено со значительными трудностями, применение указанных значений плотности орошения неприемлемо для процесса выщелачивания.

В диапазоне 30-100 $\text{дм}^3/\text{т}$ наиболее высокая средняя концентрация цинка (4,02 $\text{г}/\text{дм}^3$) достигнута при плотности орошения 30 $\text{дм}^3/\text{т}$ руды. Однако скорость извлечения цинка при этом (18,3 %) в два раза ниже, чем при плотности орошения 100 $\text{дм}^3/\text{т}$ (36,3 %), что влечет за собой значительное увеличение срока отработки рудного массива. Увеличение плотности орошения до 100 $\text{дм}^3/\text{т}$ вряд ли можно считать целесообразным, так как при этом значительно снижается средняя концентрация цинка (2,39 $\text{г}/\text{дм}^3$) в растворах, а их объем возрастает, что в дальнейшем ухудшит экономические показатели процесса вследствие увеличения расхода электроэнергии на перекачивание растворов.

При плотности орошения 70 $\text{дм}^3/\text{т}$, при достаточно высокой средней концентрации цинка в растворах (2,98 $\text{г}/\text{дм}^3$) достигнуто удовлетворительное его извлечение (31,65 %). С учетом сказанного, оптимальной для выщелачивания исследуемой руды следует признать плотность орошения 70 $\text{дм}^3/\text{т}$.

Влияние концентрации серной кислоты на извлечение цинка

Исследование проводилось по вышеизложенной методике. В 4-х проведенных опытах концентрация серной кислоты менялась от 2 до 20 $\text{г}/\text{дм}^3$. На основании результатов предыдущего исследования плотность орошения во всех опытах была принята равной 70 $\text{дм}^3/\text{т}$. В процессе выщелачивания отбирались пробы растворов для определения в них содержания цинка и кислоты. Для поддержания заданной концентрации серной кислоты растворы перед орошением подкислялись. Вначале, в течение 95 календарных суток, проводилось орошение без вывода раствора для достижения товарной концентрации цинка, после чего выщелачивание велось с выводом из оборота и заменой товарного раствора.

При определении оптимальной плотности орошения режим выщелачивания предусматривал полный вывод растворов после каждых

десяти орошений. Получаемые при этом товарные растворы (табл. 11) весьма сильно отличались по содержанию цинка. Так, например, если при плотности орошения 70 дм³/т в 1-м периоде был выведен раствор, содержащий 7 г/дм³ цинка, то в 10-м периоде концентрация цинка в товарном растворе составила всего 3 г/дм³.

Процесс выделения цинка из разнородных по его содержанию растворов усложнен необходимостью его постоянной корректировки, а создание буферных емкостей для усреднения товарных растворов экономически нецелесообразно. Поэтому для получения более стабильных по содержанию цинка растворов в настоящем исследовании был применен режим выщелачивания, предусматривающий полный вывод растворов после 3-4 орошений в зависимости от достигнутой концентрации цинка.

Результаты опытов представлены в табл. 11.

Таблица 11. Влияние концентрации серной кислоты при перколяционном выщелачивании на показатели извлечения цинка

Т выщ., сут	Количество орошений	Концентрация серной кислоты, г/дм ³							
		2		5		10		20	
		Извлечение Zn, %	Расход H ₂ SO ₄ , т/т Zn	Извлечение Zn, %	Расход H ₂ SO ₄ , т/т Zn	Извлечение Zn, %	Расход H ₂ SO ₄ , т/т Zn	Извлечение Zn, %	Расход H ₂ SO ₄ , т/т Zn
100	74	1,70	29,90	6,94	20,23	12,03	16,30	19,66	14,56
125	91	4,43	13,98	15,95	10,32	21,52	11,70	34,76	11,53
150	109	6,22	11,56	21,68	8,74	30,12	9,55	42,39	11,26
175	126	8,11	10,03	26,45	8,01	35,57	8,50	46,12	10,93
200	144	9,94	9,16	31,22	7,50	39,97	8,20	49,49	11,69
225	162	10,97	8,93	35,89	7,06	42,73	8,05	52,02	12,40
250	180	12,84	8,30	39,60	6,71	46,80	7,95	54,47	12,92
275	197	14,88	7,73	43,91	6,46	49,46	7,90	56,21	13,81
300	216	17,13	7,29	47,87	6,36	51,61	7,94	57,58	14,75
325	233	18,73	7,18	50,39	6,40	53,70	8,02	58,34	16,23
350	251	20,37	7,05	53,02	6,44	55,63	8,07	58,98	16,32
375	269	21,97	6,93	55,66	6,47	57,50	8,21	59,71	17,29
390	282	23,13	6,83	57,37	6,50	58,88	8,42	60,22	17,93

За период выщелачивания в 390 календарных суток было проведено 282 орошения, из них 59 - с выводом раствора. В связи с длительностью процесса в табл. 11 приведены показатели извлечения цинка и расхода кислоты через промежутки времени в 25 календарных суток. Из них видно, что с увеличением продолжительности выщелачивания скорость извлечения цинка снижается. Так, за период выщелачивания с 100 по 125 суток при концентрации $5 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ извлечение цинка возросло с 6,94 до 15,95 %, т.е. на 9,01 %, а за такой же промежуток времени с 350 по 375 суток выщелачивания извлечение цинка увеличилось с 53,02 до 55,66 %, т.е. всего на 2,64 %.

Увеличение концентрации H_2SO_4 с 2 до 5 г/дм^3 способствует повышению (с 23,13 до 57,37 %) извлечения цинка. При дальнейшем увеличении концентрации H_2SO_4 наблюдается незначительный рост извлечения цинка (60,22 % при $20 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$). Очевидно, что при концентрациях H_2SO_4 выше 5 г/дм^3 скорость растворения минералов цинка лимитируется диффузионными факторами.

Повышенный расход серной кислоты на тонну извлеченного цинка в начальный период выщелачивания связан с ее затратами на нейтрализацию минералов пустой породы, в первую очередь, карбонатов кальция и магния. В этот период извлечение цинка возрастает пропорционально концентрации кислоты и наибольший ее расход наблюдается при низких концентрациях H_2SO_4 (29,90 т/т Zn при $2 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ против 14,56 - Zn при 20 - H_2SO_4).

С увеличением продолжительности выщелачивания величина суммарного расхода кислоты изменяется в зависимости от концентрации серной кислоты в растворе. В процессе выщелачивания руды раствором $2 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ скорость извлечения цинка с течением времени снижается незначительно и равномерно, уменьшение суммарного расхода кислоты происходит по аналогичной зависимости.

По иному происходит изменение расхода кислоты в процессе выщелачивания руды растворами с концентрацией H_2SO_4 от 5 до 20 г/дм^3 . С увеличением продолжительности расход H_2SO_4 снижается до тех пор, пока извлечение цинка не достигает 45-50 %. Затем начинается увеличение суммарного расхода серной кислоты со скоростью, обратно пропорциональной скорости извлечения цинка. Так, при использовании раствора $5 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ снижение расхода кислоты происходило в течение

300 суток выщелачивания, пока извлечение цинка не достигло 47,87 %. В дальнейшем цинк извлекался с достаточно высокой скоростью (10 % за 90 суток) и суммарный расход кислоты увеличился при этом незначительно (с 6,36 до 6,59 т/т Zn). При выщелачивании раствором 20 г/дм³ H₂SO₄ вначале происходило резкое увеличение извлечения цинка, которое достигло 46,12 % за 175 суток, а расход кислоты за этот период времени снизился с 14,56 до 10,93 т/т Zn. В дальнейшем скорость извлечения цинка резко снизилась (14 % за последующие 215 суток), а суммарный расход кислоты возрос при этом более чем в 1,5 раза (до 17,93 т/т Zn).

Снижение скорости выщелачивания цинка с одновременным увеличением суммарного расхода кислоты, наблюдаемое после достижения 45-50 % извлечения цинка в раствор, можно объяснить происшедшим изменением фазового состава руды. Согласно данным анализа исходной руды, около 40 % цинка представлено легкорастворимыми карбонатными и сульфатными формами, после выщелачивания которых начинается возрастание расхода серной кислоты при растворении сульфидных и силикатных форм цинка.

В целом, приведенные в табл. II данные позволяют сделать заключение, что лучшие результаты достигнуты при орошении руды раствором 5 г/дм³ H₂SO₄. За 390 суток выщелачивания извлечено 57,37 % Zn при наименьшем расходе серной кислоты - 6,5 т/т Zn.

Влияние режима вывода и замены растворов на скорость извлечения цинка

Очевидно, что введение свежего активного раствора снижает диффузионное сопротивление на границе раствор - твердое за счет уменьшения концентрации извлекаемых металлов в общем объеме раствора. В связи с этим отвод продуктов реакции от поверхности минералов приобретает решающее значение во всем процессе выщелачивания - возникает необходимость вывода и замены обогащенного цинком раствора на свежий.

Периодичность вывода растворов на переработку в зависимости от скорости накопления в них цинка до товарных концентраций представляет и практический интерес, поскольку определив режим вывода товарных растворов, можно регулировать отбор растворов с различных участков орошаемых рудных массивов. Задача состоит в определении того оптимального количества выводимого и заменяемого раствора, при

котором создаются наиболее благоприятные условия для поддержания достаточно высокой скорости выщелачивания металлов. При этом следует стремиться к тому, чтобы в выводимом растворе остаточная концентрация серной кислоты была минимальной, т.е. чтобы добиться максимального использования кислоты и снижения ее расхода.

Для решения этой задачи была поставлена серия из семи опытов, в ходе которых из находящегося в обороте раствора выводились разные порции товарного раствора и заменялись свежими.

Процесс перколяционного выщелачивания включал две стадии: предварительный и основной этапы выщелачивания. На предварительном этапе проводилось орошение без вывода раствора для достижения товарной концентрации цинка, после чего начинался основной этап выщелачивания с выводом из оборота товарного раствора и заменой его исходным раствором серной кислоты.

В проведенных опытах в каждом цикле орошения выводилось от 10 до 100 % находящегося в обороте раствора при прочих равных условиях. По результатам предыдущих исследований концентрация серной кислоты в растворе была принята равной 5 г/дм³, плотность орошения была равна 70 дм³/т. Данная серия опытов продолжалась 175 календарных суток, из которых 35 приходятся на предварительный этап выщелачивания. Для удобства сравнения результатов опытов основной этап выщелачивания был условно разделен на рабочие периоды, каждый из которых состоял из 10 циклов орошения, разделенных между собой двухсуточной паузой. Всего было проведено 120 орошений с выводом раствора, что составило 12 рабочих периодов. После каждого орошения отбирались пробы для анализа на содержание в растворе цинка и серной кислоты.

Полученные результаты представлены в табл. 12, где показаны концентрация цинка в выведенных растворах и его извлечение в каждом рабочем периоде и в целом за 12 периодов.

При определении оптимального режима вывода и замены растворов учитывались объемы выводимых растворов, расход серной кислоты, скорость извлечения цинка и его концентрация, так как выделение цинка из растворов с его концентрацией менее 2 г/дм³ затруднено.

Таблица 12. Влияние режима вывода товарного раствора на концентрацию и извлечение цинка

№ рабочего периода	Концентрация и извлечение цинка*													
	10		20		30		40		50		70		100	
	Zn, г/дм ³	Zn, %	Zn, г/дм ³	Zn, %	Zn, г/дм ³	Zn, %	Zn, г/дм ³	Zn, %	Zn, г/дм ³	Zn, %	Zn, г/дм ³	Zn, %	Zn, г/дм ³	Zn, %
1	4,33	2,09	3,87	3,74	3,41	4,94	2,86	5,52	2,24	5,40	1,69	5,71	1,20	5,82
2	4,16	2,01	3,06	2,96	2,73	3,96	2,31	4,46	1,90	4,58	1,47	4,80	1,00	4,83
3	3,69	1,78	2,67	2,58	2,23	3,83	2,03	3,92	1,76	4,24	1,23	4,17	0,86	4,17
4	3,31	1,60	2,43	2,35	2,12	3,07	1,72	3,32	1,44	3,48	1,03	3,49	0,74	3,59
5	2,94	1,42	2,07	2,00	1,72	2,49	1,41	2,73	1,15	2,78	0,83	2,80	0,61	2,97
6	2,83	1,30	1,95	1,88	1,71	2,48	1,30	2,52	1,07	2,59	0,84	2,83	0,58	2,82
7	2,19	1,06	1,85	1,79	1,41	2,05	1,21	2,33	0,95	2,29	0,73	2,48	0,50	2,44
8	2,07	0,95	1,73	1,67	1,37	1,98	0,97	1,87	0,89	2,15	0,67	2,28	0,45	2,18
9	2,07	0,95	1,57	1,52	1,19	1,73	0,94	1,81	0,82	1,99	0,56	1,91	0,41	1,96
10	1,49	0,72	1,54	1,49	1,13	1,64	0,85	1,65	0,70	1,69	0,55	1,85	0,38	1,85
11	1,24	0,60	1,44	1,39	1,09	1,58	0,87	1,68	0,72	1,73	0,49	1,66	0,37	1,77
12	1,08	0,52	1,07	1,03	0,94	1,36	0,76	1,46	0,65	1,58	0,48	1,64	0,37	1,77
Всего за 12 периодов	2,62	15,0	2,10	24,40	1,75	30,51	1,43	33,27	1,19	34,50	0,88	35,62	0,62	36,17
Расход H ₂ SO ₄ , т/т Zn	5,50		5,90		6,29		6,77		7,49		9,90		14,41	

* 10-100 – объем выведенных растворов, %.

Из данных табл. 12 видно, что наиболее существенный рост извлечения цинка наблюдается при повышении объема выводимого раствора до 30% (извлечение 30,5 %Zn против 15Zn при выводе 10% раствора). При дальнейшем увеличении объема выводимого раствора извлечение цинка возрастает незначительно и достигает 36,17 % при полном выводе раствора с каждым орошением. Одновременно происходит резкое снижение концентрации цинка в выведенных товарных растворах. Если при выводе 10 % раствора средняя концентрация цинка за весь период выщелачивания составила 2,62 г/дм³, то при выводе 100 % раствора - лишь 0,62. Кроме того, при выводе более 30 % раствора происходит резкое увеличение удельного расхода кислоты, который достигает 14,41 т/т Zn при полном выводе раствора. Очевидно, что производить вывод больших объемов раствора (50-100 %) нецелесообразно, так как при этом получается большое количество разбавленных по цинку товарных растворов с высокой остаточной кислотностью (до 4,5 г/дм³ H₂SO₄). Анализ данных табл. 12 позволяет заключить, что оптимальным является режим выщелачивания, при котором производится вывод 20-30 % раствора в каждом цикле орошения. В этом случае при сравнительно низком расходе серной кислоты (5,90-6,29 т/т Zn) достигнуты удовлетворительные показатели извлечения цинка (24,40-30,51 %) и его средней концентрации (1,75-2,10 г/дм³) в выведенных на переработку товарных растворах.

Влияние пауз в орошении на скорость извлечения цинка

Из опыта подземного (кучного) выщелачивания меди известно, что сульфидные руды, подвергавшиеся в течение долгого времени воздействию кислорода воздуха и воды, окисляются, образуя растворимые в воде соли меди и соединения железа, которые растворяют минералы меди.

Паузы в орошении при выщелачивании медных сульфидных руд способствуют созданию условий для интенсификации естественного процесса окисления минералов меди и железа. В момент пауз в поры и трещины проникает кислород воздуха, и в присутствии влаги, оставшейся после прохождения орошающего раствора, реакции взаимодействия сульфидов с окислителем на границе раздела трех фаз протекают эффективнее.

Учитывая, что в исследуемой руде около 40 % цинка и свыше 50 свинца находится в сульфидной форме (см. выше), представлялось возможным подобным образом перевести часть сульфидов свинца и цинка в сульфатную форму и тем самым ускорить процесс выщелачивания указанных металлов. С этой целью изучалось влияние пауз различной продолжительности на скорость выщелачивания цинка при перколяционном выщелачивании руды месторождения Коксу. Контролировать поведение свинца не представлялось возможным, поскольку образующийся при сернокислотном выщелачивании нерастворимый сульфат свинца согласно принятой технологической схеме предполагалось извлекать хлоридными растворами во вторую очередь.

Методика исследования была аналогична вышеизложенной. В 4-х проведенных опытах длительность пауз в орошении менялась от 0 до 6 суток. Во всех опытах плотность орошения была принята равной $70 \text{ дм}^3/\text{т}$, концентрация серной кислоты - 5 г/дм^3 . После каждого орошения выводилось из оборота 20 % раствора.

Результаты опытов представлены в табл. 13.

Таблица 13. Влияние продолжительности пауз в орошении на извлечение цинка и расход кислоты при перколяционном выщелачивании свинцово-цинковой руды

$\tau_{\text{выщ.}}$, сут	Без пауз		Пауза 1 сут		Пауза 3 сут		Пауза 6 сут	
	Кол-во орошений	Zn, %						
50	50	7,80	25	3,85	13	1,85	8	0,94
100	100	18,50	50	9,15	25	4,45	15	2,39
150	150	29,62	75	14,10	38	6,60	22	3,52
200	200	40,80	100	18,95	50	9,05	29	4,75
250	250	52,10	125	24,71	63	11,57	36	6,36
Расход H_2SO_4 , т/т Zn	6,07		6,34		6,73		6,93	
Средняя скорость извлечения Zn, % за 1 орошение	0,21		0,20		0,18		0,17	
Извлечение Zn за 1 календарные сут., %	0,21		0,099		0,046		0,025	
Извлечение цинка за месяц, %	6,26		2,97		1,39		0,76	

Данная серия опытов продолжалась в течение 250 календарных суток. В

связи с длительностью процесса в табл. 13 приведены показатели извлечения цинка через промежутки времени в 50 календарных суток. Из них видно, что при увеличении паузы в орошении с 0 до 6 суток средняя скорость перехода цинка в раствор за один цикл орошения не только не увеличивается, но даже несколько снижается (с 0,21 до 0,17 %). Однако анализ данных, полученных в разные периоды выщелачивания, свидетельствует о возрастании влияния пауз на процесс выщелачивания с течением времени. Так, например, за период выщелачивания с 50 по 100 суток удельная скорость извлечения цинка за 1 цикл орошения при ежесуточном орошении (0,214 %) была выше, чем при орошении с паузой в 6 суток (0,207 %), а за такой же промежуток времени с 200 по 250 суток этот показатель при шестисуточной паузе в орошении (0,230 %) был уже выше, чем при орошении без пауз (0,226 %). Очевидно это связано с тем, что в начальный период выщелачивания происходит растворение преимущественно сульфатных и карбонатных форм цинка и влияние пауз в орошении начинает сказываться позже, когда в процесс выщелачивания вовлекается цинк в сульфидной форме. Однако, в целом, увеличение продолжительности пауз в орошении не влияет существенно на удельную скорость перехода цинка в раствор, а общее его извлечение в единицу календарного времени при этом резко падает, и продолжительность выщелачивания увеличивается во много раз. За 250 календарных суток выщелачивания без пауз в орошении было извлечено 52,10 % цинка, в то время, как при паузе в 6 суток только 6,36, т.е. в 8 раз меньше. Кроме того, увеличение продолжительности пауз в орошении не позволило, против ожидания, снизить удельный расход серной кислоты.

В связи с этим, с целью сокращения срока отработки месторождения в промышленных условиях, рекомендуется проводить выщелачивание при паузах минимальной продолжительности или совсем без пауз.

Таким образом, проведенными исследованиями процесса перколяционного выщелачивания свинцово-цинковой руды установлены его оптимальные параметры, после чего были проведены опыты на полноту извлечения цинка при рекомендуемом режиме выщелачивания.

Исследования на полноту извлечения цинка

Как указывалось выше, распределение минералов в рудных залежах месторождения Коксу очень неравномерное. Это руды смешанного типа, содержащие свинец и цинк в форме сульфидных и окисленных минералов в различных соотношениях. Поэтому опыты на полноту извлечения цинка проводились на руде, имеющей химический состав, мае. %: Zn 3,50; Pb 1,80; 8FeO_2 72,56; Al_2O_3 7,44; Fe_2O_3 3,50; CaO 1,58; MgO 0,83; Si 0,22; Cd 0,06; S 2,17; SSO_4 0,98; As 0,22; Sb 0,09; C 1,75.

Основную массу пустой породы в руде составляет кремнезем. Характерно, как и для первой пробы руды - низкое содержание железа и серы. Основные поглотители кислоты - оксиды кальция и магния в сумме составляют 2,41 %, что в целом является благоприятным фактором для кислотного выщелачивания. Кроме свинца (1,80 %) и цинка (3,50 %), проба руды содержит медь - 0,22 % и в заметном количестве кадмий - 0,06. Опыты на полноту извлечения проводились на укрупненной перколяционной установке, описанной ранее. Вес руды, загруженной в перколяторы, составлял 15 кг, крупность - 20 мм. Выщелачивание цинка растворами серной кислоты осуществлялось в режиме, рекомендованном по результатам исследований основных параметров выщелачивания: после пяти суток орошения без пауз следовала двухсуточная технологическая пауза. Плотность орошения была принята $70 \text{ дм}^3/\text{т}$. Концентрация серной кислоты в орошающем растворе в первом опыте $5 \text{ г}/\text{дм}^3$, во втором - 10.

После предварительного этапа выщелачивания с оборотом растворов без вывода, в котором происходит накопление цинка в растворе до максимально достижимой концентрации, следовал основной этап с ежедневным выводом 20 % объема раствора и заменой его свежим раствором. Перед каждым орошением концентрация серной кислоты была равна заданной, т.е. 5 и $10 \text{ г}/\text{дм}^3$, выводимые растворы анализировались на содержание цинка, меди, кадмия, железа, двух- и трехвалентного.

Полученные результаты представлены в табл. 14.

Общая продолжительность выщелачивания составила 559 сут. Всего произведено 396 циклов орошения, из них в основном этапе с выводом и заменой 20 % товарного раствора - 360 орошений. На предварительном этапе выщелачивания (38 суток) произведено 25 орошений без вывода раствора. За этот период концентрация цинка в растворе: при $5 \text{ г}/\text{дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ - $8,65 \text{ г}/\text{дм}^3$, при 10 - H_2SO_4 - 14, 50.

Таблица 14. Показатели перколяционного сернокислотного выщелачивания цинка из руды месторождения Коксу

х. выщ. дни	Кол-во орошений	Извлечение Zn 5 г/дм ³		Расход H ₂ SO ₄ т/т Zn	Извлечение Zn 10 г/дм ³		Расход H ₂ SO ₄ , т/т Zn	
		H ₂ SO ₄			H ₂ SO ₄			
		г	%	г	%	г	%	
1-38	25	Орошение без вывода раствора						
59	40	19,581	3,73	4,414	31,301	5,98	4,900	
80	55	36/193	6,89	3,163	56,866	11,02	3,540	
101	70	50,473	9,61	2,793	79,864	15,21	3,232	
122	85	63,651	12,12	2,615	100,655	19,17	3,029	
143	100	77,774	14,81	2,463	122,558	23,34	2,884	
164	115	91,278	17,39	2,370	142,682	27,20	2,850	
185	130	105,290	20,06	2,277	163,042	31,06	2,736	
206	145	120,360	22,92	2,166	184,719	35,18	2,645	
227	159	134,680	25,65	2,108	202,589	38,59	2,635	
248	174	149,890	28,55	2,044	223,479	42,52	2,521	
269	189	166,743	31,76	1,967	247,332	47,11	2,437	
290	204	182,991	34,85	1,910	261,739	49,85	2,459	
311	219	197,877	37,69	1,888	278,794	53,10	2,470	
332	234	214,749	40,90	1,840	300,329	57,20	2,425	
353	248	222,810	42,44	1,854	312,049	59,44	2,459	
374	263	228,712	43,56	1,892	321,869	61,30	2,513	
395	278	235,581	44,87	1,927	331,354	63,11	2,568	
416	293	242,550	46,20	1,969	341,109	64,97	2,625	
437	308	251,538	47,91	1,985	353,359	67,31	2,657	
460	325	258,400	49,22	2,019	364,411	69,41	2,708	
461-475	326-336	Орошение без вывода раствора						
496	351	273,652	52,12	2,101	390,504	74,38	2,784	
517	366	280,590	53,44	2,152	403,261	76,81	2,840	
538	381	285,491	54,38	2,206	411,482	78,38	2,916	
559	396	288,121	54,88	2,279	419,125	79,83	2,997	

На рис. 15, а отражена динамика извлечения цинка, меди и кадмия за весь период выщелачивания при концентрации серной кислоты в выщелачивающем растворе 5 г/дм³. В целом за рассматриваемый период выщелачивания, примерно 1,5 года, степень извлечения цинка в

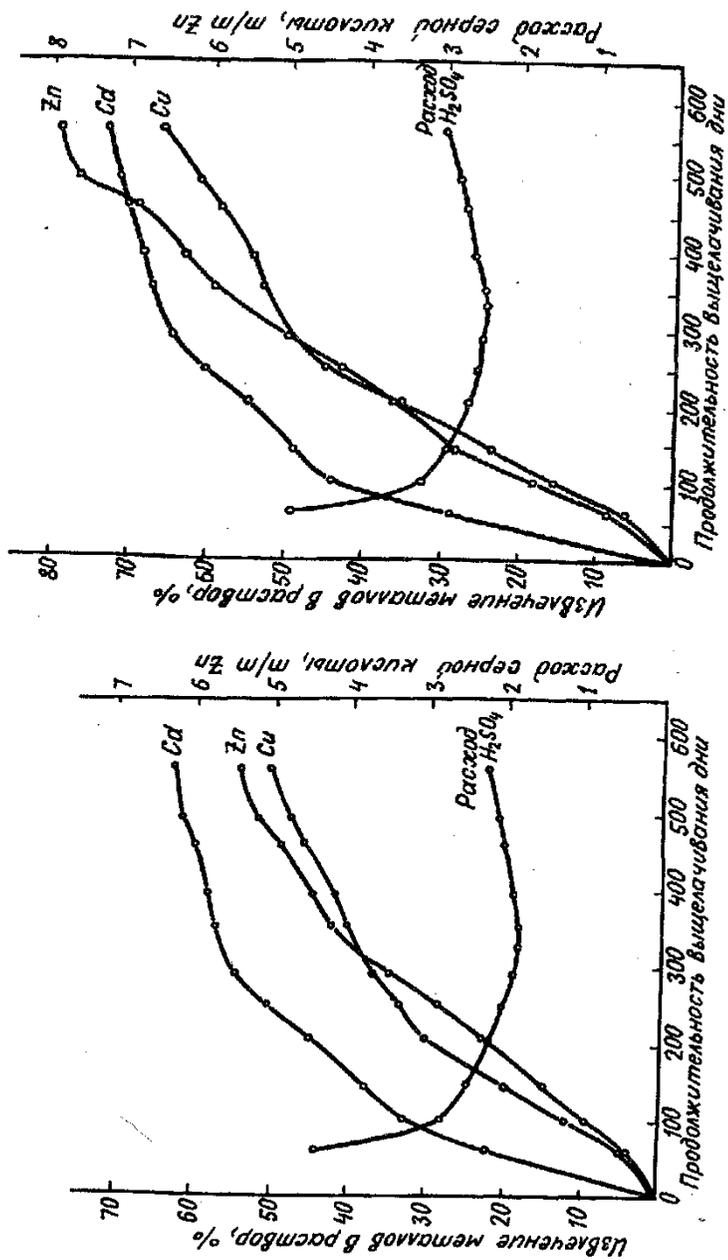


Рис. 15. Динамика извлечения цинка, меди и кадмия и изменение расхода серной кислоты в процессе перколационного выщелачивания руды при концентрации H_2SO_4 - 5 (а) и 10 г/дм³ (б)

раствор составила 54,88 %. С учетом снижения скорости выщелачивания цинка во времени можно предположить, что 80 % извлечения будут достигнуты за 2,5-3 года.

Концентрация цинка колеблется в широких пределах от 1,59 до 8,65 г/дм³. Как и следовало ожидать, по мере увеличения продолжительности процесса наблюдалось довольно равномерное ее снижение. Высокое содержание цинка в растворе отмечалось в начальный период процесса. Концентрация цинка за весь период выщелачивания редко опускалась ниже 2 г/дм³ и составила в среднем 3,81 г/дм³. Причем за первые 55 орошений (из них 30 с выводом раствора) средняя концентрация цинка равнялась 5,74 г/дм³, за следующие 30 орошений с выводом раствора она составила - 4,35. Далее с 85 по 234 орошение средняя концентрация стабильно оставалась на уровне 4,82 г/дм³. Наиболее заметное падение концентрации цинка наблюдалось в последний период выщелачивания. В интервале с 352 по 396 орошение средняя концентрация цинка была равна 1,87 г/дм³. В целом соотношение средних концентраций цинка в первой и второй половине периода выщелачивания выражается цифрами 3,84:2,76. Для получения концентраций цинка в растворе свыше 2,0 г/дм³ на заключительном этапе выщелачивания рекомендуется периодически проводить орошение без вывода растворов.

Средний расход серной кислоты составил за весь период выщелачивания 2,28 т на одну т цинка. В то же время, как видно из рис. 15, а, показатель расхода кислоты имеет выраженный минимум в районе 219- 235 орошений -1,840 т на одну т цинка, после чего он снова возрастает. Извлечение цинка в точке минимума составило 40,90 %. Повышение расхода серной кислоты, очевидно связано с тем, что к этому времени в основном заканчивается переход цинка в раствор из легкорастворимых сульфатных и карбонатных минералов, меняется фазовый состав выщелачиваемой руды. Выщелачивание же цинка из сульфидов требует большего расхода серной кислоты.

Как указывалось выше, наряду с цинком в процессе выщелачивания осуществлялся контроль за поведением меди и кадмия. Анализ кривых на рис. 15, а позволяет сделать вывод о соизмеримости скоростей выщелачивания цинка, меди и кадмия. Так, например, извлечение меди составило 50,82 %, что близко к извлечению цинка - 54,88.

Однако из-за низкого содержания меди в исходной руде концентрация ее в растворе также низкая и не превышала 0,73 г/дм³, средняя же ее концентрация в растворе - 0,22. Из практики известно, что удовлетворительное извлечение меди железом в барабанных цементаторах возможно при нижнем пределе ее концентрации 0,27-0,30 г/дм³. Такая концентрация меди наблюдалась до 130 орошения, после чего она постепенно снижалась до минимальных значений 0,06 г/дм³. Таким образом, вводить специальную операцию цементации меди на железе представляется нецелесообразным.

Скорость выщелачивания кадмия, согласно полученным данным, оказалась несколько выше, чем у цинка - 62,75 %. Концентрация кадмия в начальный период составляла 0,8-0,2 г/дм³ и была близка к концентрации меди, затем заметно понижалась и к концу выщелачивания была равна 0,01-0,007 г/дм³ Cd. Средняя же концентрация кадмия за весь период выщелачивания составила 0,075 г/дм³.

При серноокислотном выщелачивании руды месторождения Коксу отмечено низкое содержание железа в растворах, что является положительным моментом в процессе осаждения металлов из товарных растворов. До начала вывода растворов содержание общего железа составляло 0,42-0,56 г/дм³. Во второй половине процесса выщелачивания концентрация железа заметно увеличивалась и составила начиная со 135 орошения, 1,60 г/дм³ против 0,42 г/дм³ в начале.

Максимальная концентрация общего железа составила 2,80 г/дм³, среднее - 0,92. Причем следует отметить, что в основном железо в растворе присутствовало в форме Fe(III).

Динамика извлечения металлов при концентрации серной кислоты в выщелачивающем растворе 10 г/дм³ отражена на рис .15, б. Исходя из анализа его данных, можно утверждать, что увеличение концентрации кислоты позволяет повысить общее извлечение цинка, меди и кадмия. Так, за весь период выщелачивания (559 сут) извлечение цинка составило 79,83, меди 66,22 и кадмия 73,25 %.

Концентрация цинка за весь период выщелачивания в целом выше, чем при 5 г/дм³ H₂SO₄ и колеблется в широких пределах от 2,55 до 14,35 г/дм³, а средний - за весь период выщелачивания составила 5,54, причем в первой половине (1-204 орошение) - 6,96, во второй - 4,14 г/дм³! Наиболее высокие средние концентрации цинка зафиксированы в начальный период

процесса. Они достигали 9,35-10,20 г/дм³, далее закономерно понижались и достигли своего минимума - 2,55 г/дм³ в ходе последних орошений.

Концентрации меди и кадмия в растворах также были несколько выше, чем при выщелачивании раствором 5 г/дм³ H₂SO₄. Так, концентрация меди, изменялась в пределах 1,04-1,13 и составила в среднем 0,29 г/дм³. Для кадмия диапазон концентраций в процессе выщелачивания выражается цифрами 1,13-0,009, а средний за весь период - 0,087 г/дм³. Как и в предыдущем опыте, концентрация всех металлов значительно понизилась к концу выщелачивания.

Средний расход серной кислоты составил за весь период выщелачивания 2,99 т на одну т цинка, причем вначале расход серной кислоты закономерно понижался, а затем после 234 орошения, начал медленно возрастать. Минимальный расход серной кислоты составил 2,42 т на одну т цинка. Возрастание расхода серной кислоты во второй половине периода выщелачивания связано, как указывалось, с вовлечением в процесс труднорастворимых соединений цинка. Следует отметить, что такой минимум при концентрации серной кислоты 5 г/дм³ возник примерно при той же продолжительности выщелачивания (219-234 орошения).

Количество общего железа составляло до начала вывода растворов 0,42-0,56 г/дм³, максимально - 3,92, а среднее содержание его - 1,45 г/дм³. Как и при выщелачивании раствором серной кислоты 5 г/дм³, в данном случае концентрация железа во второй половине периода выщелачивания заметно увеличилась и составила, начиная со 134 орошения, в среднем 1,65 г/дм³ против 0,56 в начале. Как и следовало ожидать, концентрация железа в целом оказалась выше при концентрации серной кислоты в растворе 10 г/дм³.

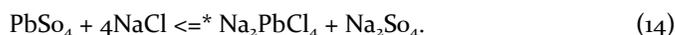
Таким образом, на основании результатов опытов по перколяционному выщелачиванию цинка из руды месторождения Коксу при концентрациях серной кислоты 5 и 10 г/дм³ можно рекомендовать для проведения опытно-промышленных испытаний обе указанные концентрации серной кислоты. Однако, следует учитывать, что при использовании концентрации H₂SO₄ 10 г/дм³ существенно увеличивается содержание железа в растворе, а также расход серной кислоты. Кроме того, остаточная кислотность довольно высока и составляет

9,5-9,0 г/дм³, что приводит к повышенному расходу реагентов на нейтрализацию растворов при осаждении цинка. Поэтому целесообразно поддерживать концентрацию серной кислоты 5 г/дм³ до момента, после которого технологические показатели ухудшаются. Затем для интенсификации процесса следует увеличить концентрацию кислоты до 10 г/дм³, что и было сделано в ходе последующих опытно-промышленных испытаний.

2. Исследование процесса выщелачивания свинца растворами хлорида натрия

Согласно принятой технологической схеме селективного выщелачивания цинка и свинца из руды месторождения Коксу, на первой стадии - слабыми растворами серной кислоты, происходит переход цинка в раствор с одновременной сульфатизацией минералов свинца.

Сульфат свинца отличается весьма низкой растворимостью в воде (50 мг/дм³ при 25 °С) и переводится в раствор на второй стадии выщелачивания (после извлечения цинка) растворами хлорида натрия. При взаимодействии сульфата свинца с хлоридом натрия образуются водорастворимые комплексы (13 и 14):



В результате поисковых исследований установлено, что при выщелачивании свинца растворами хлорида натрия последний кристаллизуется на руде. При этом реальная концентрация хлорида натрия снижается, что неблагоприятно сказывается на показателях процесса выщелачивания свинца. В связи с этим были проведены исследования влияния концентрации NaCl на степень кристаллизации и извлечение свинца с целью определения оптимальной концентрации хлорида натрия.

Определение оптимальной концентрации хлорида натрия в растворе

В качестве объекта исследования использовалась та же проба руды, что и при определении оптимальных параметров сернокислотного выщелачивания цинка. Причем выщелачивание свинца растворами хлорида натрия проводилось из руды после растворения 49-60 % Zn.

Масса руды - 15 кг, крупность - 20 мм. Режим орошения соответствовал таковому при сернокислотном выщелачивании цинка: плотность орошения

была 70 г/дм³. После пяти дней орошения следовала двухсуточная пауза.

Для определения оптимальной концентрации хлорида натрия в выщелачивающем растворе проведено 7 опытов, в которых концентрация NaCl менялась от 150 до 280 г/дм³ при прочих равных условиях. После каждого орошения раствор анализировался на содержание натрия и свинца. Анализы на натрий проводились методом пламенной фотометрии, на свинец - полярографическим методом. По содержанию хлорида натрия в исходных и товарных растворах рассчитывалось количество NaCl, выпавшего из раствора и закристаллизовавшегося на руде. Цель исследования - определение концентрации хлорида натрия, при которой достаточно высокое извлечение свинца достигается при минимальной кристаллизации хлорида натрия на руде. Основное внимание было обращено на показатели выщелачивания свинца, растворимость которого в значительной степени зависит от концентрации комплексообразователя, в данном случае хлорида натрия.

В этой серии опытов с целью определения порога кристаллизации для каждой из исследованных концентраций хлорида натрия орошение без вывода растворов продолжалось 20 суток. После предварительного этапа в течение 84 суток проводился основной этап выщелачивания с ежедневным выводом из оборота 30 % объема товарных растворов и заменой их исходными с заданными концентрациями хлорида натрия.

Полученные результаты представлены в табл. 15.

Из табл. 15 следует, что при орошении без вывода раствора концентрация NaCl резко снижается. Степень кристаллизации NaCl с увеличением исходной концентрации хлорида натрия заметно возрастает, особенно при его концентрации свыше 200 г/дм³. В то время, как для исходной - 150 г/дм³ NaCl его конечная снижается до 131; для концентрации 280 г/дм³ конечная - 173, т. е. степень кристаллизации увеличилась с 19 до 107 г NaCl. Полученные конечные значения (на 20 сутки) можно считать порогом кристаллизации хлорида натрия при соответствующих исходных концентрациях NaCl в условиях данного опыта, так как эти значения оставались постоянными в течение последних 5-7 суток предварительного этапа выщелачивания.

**Таблица 15. Влияние концентрации хлорида натрия
на показатели выщелачивания свинца**

Показатель	№ опыта						
	1	2	3	4	5	6	7
Исходная концентрация NaCl, г/дм ³	150	170	190		230	255	
Концентрация NaCl в конце предварительного этапа выщелачивания (20 сут), г/дм ³				210			280
Количество NaCl, закristаллизовавшегося на руде за 20 сут, г	129	132	135	140	147	161	173
Концентрация свинца в конце предварительного этапа выщелачивания (20 сут), г/дм ³	21	38	55	70	83	93	107
Количество NaCl, закristаллизовавшегося на руде на основном этапе выщелачивания, г	1,81	2,19	2,70	3,37	3,91	4,57	5,03
Извлечение свинца на основном этапе выщелачивания, %	5,5	7,5	11	118	27	46	70
	7,18	13,97	19,32	23,04	22,67	21,08	20,17

Из данных табл. 15 видно, что в начальный период выщелачивания влияние кристаллизации NaCl на извлечения свинца незначительно. Следует отметить, что в процессе кристаллизации NaCl решающую роль играют два фактора. Во-первых, при снижении содержания хлорида натрия в растворе уменьшается растворимость свинца. Во-вторых, образующаяся на кусках руды плотная корка хлорида натрия затрудняет диффузию растворителя к минералам, уменьшая тем самым скорость реакции NaCl с сульфатом свинца. При небольшой длительности процесса выпадающий хлорид натрия не успевает образовать плотной каменной корочки, поэтому концентрация свинца в растворе определяется его растворимостью при данном содержании NaCl. Концентрация свинца возрастает пропорционально конечному содержанию хлорида натрия в растворе, хотя при этом увеличивается кристаллизация NaCl.

На основном этапе выщелачивания картина была иной. Несмотря на продолжающийся процесс кристаллизации, в растворе поддерживается концентрация хлорида натрия, близкая к исходной, так как в процессе непрерывного вывода и замены растворов происходит по-

стоянное восполнение NaCl в оборачиваемом растворе за счет вводимого со свежим исходным раствором. В диапазоне концентраций хлорида натрия 150-210 г/дм³ степень его кристаллизации на руде на основном этапе выщелачивания сравнительно невелика (6-18 г NaCl), поэтому извлечение свинца возрастает с увеличением концентрации хлорида натрия. При концентрациях выше 210 г/дм³ NaCl степень его кристаллизации резко возрастает, при концентрации 280 - она составляет 70 г. На кусках руды в условиях длительного оборота растворов и постоянного восполнения в них хлорида натрия образуется плотный слой малорастворимой каменистой модификации NaCl, что подтверждается рентгенографическим и петрографическим методами анализа. Поэтому, с увеличением концентрации хлорида натрия в растворе повышение извлечения свинца не наблюдается. Напротив, как следует из данных табл. 16, извлечение свинца снижается с 23,04 % при 210 г/дм³ NaCl до 20,17 при 280. Очевидно, что использование высококонцентрированных растворов хлорида натрия для выщелачивания свинца не только снижает скорость выщелачивания, но и ведет к завышенному расходу хлорида натрия, который кристаллизуется на руде.

В диапазоне исследованных концентраций лучшее извлечение свинца (23,04 %) было достигнуто при 210 г/дм³ NaCl. Однако при этом довольно значителен уровень кристаллизации NaCl (18 г). При дальнейшем выщелачивании с течением времени этот фактор может отрицательно сказаться на таких показателях выщелачивания, как извлечение свинца и расход хлорида натрия. При концентрации NaCl 190 г/дм³ кристаллизация его меньше, однако извлечение составляет уже 19,32, т.е. на 3,72 % меньше. Поэтому оптимальной концентрацией в выщелачивающем растворе следует считать 200 г/дм³, где при кристаллизации NaCl 14 г извлечение свинца составляет 21,80 %.

Исследования полноты извлечения свинца

После того, как при сернокислотном выщелачивании руды в лабораторных условиях было извлечено 79,83 Zn, 66,22 Си и 73,25 % Cd, проводились систематические опыты по перколяционному выщелачиванию свинца растворами хлорида натрия с концентрацией 200 г/дм³, которая выбрана как оптимальная на основании предварительных опытов, описанных выше.

Плотность орошения составила 70 дм³/т руды. Режим орошения тот же, что и при выщелачивании цинка - пять суток орошения, двое суток пауза. Предварительно была проведена водная промывка руды в течение недели до pH раствора на выходе из перколятора ~ 3. Затем был проведен предварительный этап выщелачивания раствором NaCl в обороте, без вывода с целью достижения максимально возможной концентрации свинца в растворе, который включал 16 орошений. Ежедневно проводился химический анализ раствора на содержание Pb, Fe, Na. Концентрация хлорида натрия, в непосредственной зависимости от которой находится концентрация свинца, определялась по содержанию натрия.

Результаты перколяционного выщелачивания свинца растворами хлорида натрия отражены в табл. 16 и на рис. 16.

В конце предварительного этапа выщелачивания (на 24 сут) концентрация NaCl составила 137 г/дм³, а концентрация свинца - 2,44, причем, значительного роста концентрации свинца в течение предварительного этапа не наблюдалось. Так, уже после первого орошения концентрация свинца составляла 1,77 г/дм³.

На основании проведенных опытов по изучению степени кристаллизации хлорида натрия на руде было установлено, что при выводе части раствора и замене его свежим исходным раствором концентрация NaCl со временем становится приблизительно равной исходной. Поэтому с целью повышения содержания хлорида натрия в выщелачивающем растворе и увеличения скорости растворения свинца был начат вывод 30 % объема раствора. За период с 17 по 32 орошения в основном этапе выщелачивания в раствор было извлечено 4,83 % Pb. Концентрация свинца при этом не только не понизилась, как обычно происходит при выводе растворов, а, напротив, возросла с 2,44 до 2,77 г/дм³. Этот факт хорошо согласуется с тем, что за тот же период концентрация хлорида натрия возросла со 137 до 201 г/дм³.

Начиная с 33 орошения, производилось орошение без вывода раствора с целью накопления в нем свинца. К 69 орошению концентрация свинца составила 6,85 г/дм³, после чего вновь производился ежесуточный вывод раствора до 146 орошения, когда концентрация свинца упала до 1,98 г/дм³.

Таблица 16 Показатели перколяционного выщелачивания свинца нейтральным раствором хлорида натрия и с добавлением соляной кислоты

Общая длительность, сут	Количество орошений	Количество извлеченного РВ		Валовый выход РВ, г	Общее количество
		г	%		
1-24	i-i6	Орошение без вывода раствором NaCl-200, г/дм ³			
25-46	17-32	13,056	4,83	13,056	4,83
47-102	33-69	Орошение без вывода раствора			
103-123	70-84	21,561	7,99	34,617	12,82
124-144	85-99	17,545	6,50	52,162	19,32
145-165	100-114	17,623	6,53	69,785	25,85
166-186	115-129	11,843	4,38	81,628	30,23
187-207	130-145	10,971	4,06	92,599	34,29
208-230	146-160	Орошение без вывода раствора			
231-251	161-175	10,048	3,73	102,647	38,02
252-272	176-190	4,599	1,70	107,246	39,72
273-282	191-198	2,003	0,74	109,249	40,46
283-356	199-251	Орошение без вывода раствора			
357-375	252-264	4,473	1,66	113,722	42,12
С 376 суток орошение раствором NaCl - 200 г/дм ³ , HCl - 2 г/дм ³					
376-444	265-314	Орошение без вывода раствора			
445-468	315-332	29,429	8,30	143,151	53,02
469-480	333-340	Орошение без вывода раствора свежим раствором			
481-501	341-355	13,498	5,00	156,649	58,02
502-522	356-370	10,432	3,86	167,081	61,88
523-543	371-385	8,011	2,97	175,092	64,85
544-564	386-400	7,586	2,81	182,678	67,66
565-585	401-415	6,632	2,45	189,310	70,11
586-606	416-430	6,840	2,53	196,150	72,65
607-627	431-445	5,151	1,91	201,301	74,55
628-648	446-460	3,726	1,38	205,027	75,93
649-662	461-470	2,523	0,93	207,550	76,87
663-672	471-477	Орошение без вывода раствора			
673-693	478-492	3,482	1,29	211,042	78,16
694-714	493-507	2,957	1,10	213,999	79,26
715-733	508-520	2,807	1,04	216,806	80,30

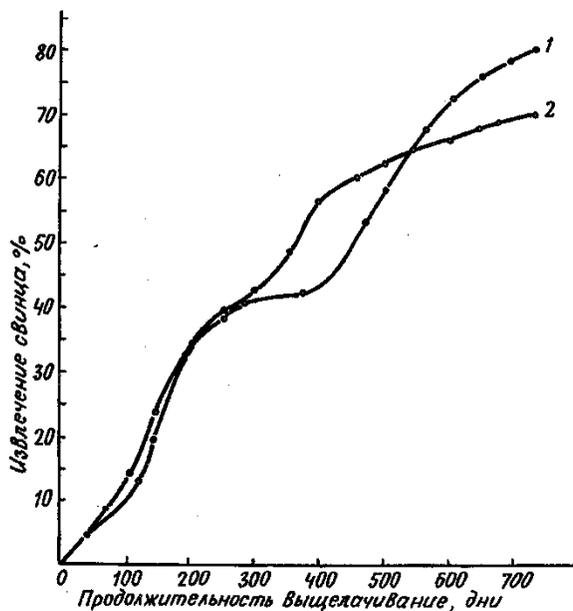


Рис. 16.
 Зависимость степени извлечения свинца от продолжительности выщелачивания.
 Состав раствора, г/дм³:
 1 - 200NaCl + 2HCl;
 2 - 200NaCl + 2,7H₂SO₄

В период выщелачивания свинца нейтральным раствором хлорида натрия циклы орошений без вывода раствора производились еще дважды (со 146 до 160 и со 199 по 251 орошение), однако, к концу этого периода скорость выщелачивания свинца резко упала. Так, если в первой половине периода с 1 по 129 орошение концентрация свинца в выведенных растворах изменялась в пределах 6,89-2,06 г/дм³ и составила в среднем 3,41 г/дм³, то во второй половине (130-264 орошения) эти цифры составили соответственно 3,95-0,57 и 1,52 г/дм³ Р_в. Выщелачивание без вывода раствора не дало заметного прироста концентрации свинца. Очевидно, в раствор перешел в основном весь свинец, который был переведен в сульфатную форму на первом этапе выщелачивания цинка растворами серной кислоты.

Таким образом, за 12 месяцев выщелачивания нейтральным раствором хлорида натрия с концентрацией 200 г/дм³ было извлечено из руды в раствор 42,12 % Р_в. Причем, в конце основного этапа выщелачивания скорость извлечения свинца заметно снизилась. Если за первую половину периода выщелачивания (186 суток) извлечение свинца составило 30,23, то за вторую половину (189 суток) - 11,89 %, т. е. уменьшилось в 2,5 раза. Концентрация свинца снизилась до 0,60 г/дм³.

В связи с этим дальнейшее выщелачивание нейтральным раствором хлорида натрия стало нецелесообразным. С этого времени для вовлечения в процесс выщелачивания оставшегося в руде непродульфованного сульфида свинца - галенита и интенсификации процесса в целом выщелачивание проводилось кислым раствором NaCl. В соответствии с результатами потенциостатических исследований электрохимического растворения галенита (анодного окисления) и исследований растворимости сульфата свинца, изложенными в главе 3, в качестве интенсифицирующей добавки была выбрана соляная кислота.

Общая продолжительность периода выщелачивания свинца раствором хлорида натрия 200 г/дм³, содержащим 2 г/дм³ HCl составила 358 суток (256 циклов орошения), извлечение свинца - 38,18 %. Как видно из рис. 16, с добавлением в выщелачивающий раствор соляной кислоты скорость выщелачивания свинца резко возрастает. Так, например, если в период с 273 по 375 календарных суток извлечение свинца составило 2,40 %, то с 376 по 480 - уже 12,38.

Следует отметить, что с течением времени, как и при выщелачивании нейтральным раствором хлорида натрия, скорость извлечения Рb падает. Так, в заключительный период выщелачивания, с 628 по 733 календарные сутки, в раствор было переведено 5,75 % Рb. Средняя концентрация свинца в выводимых растворах была несколько ниже, чем при нейтральном выщелачивании - 1,71 против 2,52 г/дм³, что связано, очевидно, с вовлечением в процесс выщелачивания труднорастворимых форм свинца. Концентрация свинца при этом изменялась в диапазоне 8,20-0,40 г/дм³, однако ее снижение происходило быстрее, чем в предыдущем периоде.

В целом за весь период выщелачивания извлечение свинца составило 80,30 %, расход соляной кислоты - 0,227 т на одну т свинца. При этом следует отметить, что при нейтральном выщелачивании железо в раствор практически не переходило, так как рН раствора 4-5. При выщелачивании же кислым раствором хлорида натрия (рН 1,0-1,5) в растворе сразу появилось железо - 0,50-1,68 г/дм³ общего, 0,22-0,84 - двухвалентного, однако значительного роста его концентрации не наблюдалось.

Для сопоставления с полученными данными исследований электрохимического растворения галенита параллельно был проведен опыт по перколяционному выщелачиванию свинца раствором хлорида натрия с добавлением серной кислоты в количестве, эквивалентном количеству соляной кислоты, что составило $2,7 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ (табл. 17, рис. 16).

Общая продолжительность выщелачивания составила 730 календарных суток (520 циклов орошения), из них период орошения нейтральным раствором NaCl - 301 календарные сутки. За указанный период извлечение свинца составило 42,41 %, после чего проводилось выщелачивание свинца раствором хлорида натрия с добавлением серной кислоты. За 429 календарных суток в раствор было извлечено 28,84 % Pb, т. е. скорость извлечения свинца в целом ниже при добавлении в выщелачивающий хлоридный раствор серной кислоты. Так, если при использовании соляной кислоты средняя скорость извлечения свинца за одно орошение с выводом была равна 0,20 %, то при использовании серной кислоты почти вдвое ниже - 0,11. Соответственно ниже и средние концентрации свинца в выводимых растворах: в первом случае - $1,71 \text{ г/дм}^3$, во втором - 0,90, тогда как при выщелачивании нейтральным раствором различия в концентрациях свинца незначительны - 2,52 и $2,19 \text{ г/дм}^3$.

Анализируя ход кривых на рис. 16, можно отметить, что хотя в первый момент после добавления серной кислоты происходит резкое увеличение скорости выщелачивания, в дальнейшем, при повышении продолжительности выщелачивания, его скорость понижается быстрее, за весь период выщелачивания извлечение свинца заметно ниже при использовании серной кислоты: 70,25 против 80,30 %. Расход H_2SO_4 составил 1,80 т на одну т свинца.

Анализ сравнительных данных по использованию соляной и серной кислот при выщелачивании свинца позволяет сделать вывод о принципиальной возможности использования обеих кислот. Однако учитывая более высокие технологические показатели, предпочтение все же следует отдать соляной кислоте.

По изложенным выше причинам при проведении опытно-промышленных испытаний процесса перколяционного выщелачивания свинца на заключительном этапе выщелачивания в качестве интенсифицирующей добавки была использована соляная кислота.

Таблица 17. Показатели перколяционного выщелачивания свинца нейтральным раствором хлорида натрия и с добавлением серной кислоты

Общая $\tau_{\text{выщ.}}$ дни	Количество орошений	Количество извлеченного свинца		Валовый выход свинца,	Количество извле- ченного свинца,
		г	%	г	%
1-52	1-38	Орошение нейтральным раствором NaCl без вывода раствора			
53-76	39-56	23,601	8,74	23,601	8,74
77-88	57-64	Орошение нейтральным раствором NaCl без вывода раствора			
89-109	65-79	14,069	5,21	37,670	13,95
110-130	80-94	14,399	5,33	52,069	19,28
131-151	95-109	12,663	4,69	64,732	23,97
152-172	110-124	11,626	4,31	76,358	28,28
173-193	125-139	10,992	4,07	87,350	32,35
194-214	140-154	7,350	2,72	94,700	35,07
215-235	155-169	5,931	2,20	100,631	37,27
236-256	170-184	5,326	1,97	105,957	39,24
257-270	185-194	3,402	1,26	109,359	40,50
271-277	195-199	Орошение без вывода раствора			
278-301	200-217	5,171	1,91	114,530	42,41
302-313	218-226	Орошение без вывода раствором 200 г/дм ³ NaCl, 2,7 г/дм ³ H ₂ SO ₄			
314-334	227-241	9,829	3,64	124,359	46,06
335-355	242-256	6,732	2,49	131,091	48,55
356-376	257-271	7,286	2,70	138,377	51,25
377-397	272-286	7,103	2,63	145,480	53,88
398-418	287-301	6,860	2,54	152,340	56,42
419-439	302-316	5,132	1,90	157,472	58,32
440-460	317-331	4,519	1,67	161,991	60,00
461-481	332-346	3,439	1,27	165,430	61,27
482-502	347-361	2,992	1,11	168,422	62,38
503-523	362-376	3,251	1,20	171,673	63,58
524-544	377-391	2,597	0,96	174,270	64,54
545-565	392-406	2,019	0,75	176,289	65,29
566-580	407-417	1,292	0,48	177,581	65,77
581-601	418-431	Орошение без вывода раствора			
602-622	432-446	3,729	1,38	181,310	67,15
623-643	447-461	2,252	0,83	183,562	67,98
644-664	472-476	1,739	0,64	185,301	68,63
665-672	477-482	0,744	0,27	186,045	68,90
673-694	483-496	Орошение без вывода раствора			
695-715	497-511	2,403	0,89	188,448	69,79
716-730	512-520	1,227	0,46	189,675	70,25

3. Извлечение цинка и свинца из низкоконцентрированных растворов процесса перколяционного выщелачивания

Как указывалось в главе 1, характерной особенностью растворов подземного и кучного выщелачивания руд цветных металлов является наличие нескольких компонентов и вместе с тем низкая их концентрация, что вызывает определенные технологические затруднения.

Использование процесса селективного выщелачивания цинка и свинца обеспечивает разделение металлов уже на стадии выщелачивания, что облегчает их дальнейшее извлечение из растворов.

Извлечение цинка из сульфатных растворов

При перколяционном выщелачивании цинка в раствор, наряду с цинком, переходит и железо, однако концентрации его в растворе заметно ниже, чем при выщелачивании чисто сульфидных пиритных руд. При этом железо в большей степени находится в форме Fe(III), образующегося вследствие окисления двухвалентного железа кислородом воздуха. Поэтому возникает проблема извлечения цинка в товарный продукт из раствора, содержащего приблизительно равные количества цинка и железа.

При выборе способов выделения соединений железа из растворов необходимо было сразу установить ряд ограничений: реагенты, используемые для этой цели, должны быть дешевыми, а получаемый осадок соединений железа - компактным и достаточно хорошо отделяемым.

Как известно, соли Fe(III) легко гидролизуются в водных растворах при значениях pH от 3 до 4 с образованием очень мелкодисперсных осадков гидроксида железа, что затрудняет отделение этих осадков от жидкой фазы. Использование в качестве осадителя Fe(III) щелочей в данном случае неприемлемо [46], так как при этом получают гелеобразные осадки. Кроме того, происходят потери цинка при осаждении с железом в момент прибавления щелочи.

Преимущество гидроксида аммония, как осадителя [120, 165], состоит в том, что при его использовании исключаются потери цинка, так как гидроксид цинка хорошо растворим в гидроксиде аммония и его солях. Однако и в данном случае количество осадков не меняется, не устраняются трудности в разделении твердой и жидкой фазы!

Более крупнодисперсные осадки гидроксида Fe(III) можно получить при использовании порошка CaCO_3 [53] или мела [168], вводимых в количестве 100-120 % от веса соли железа. Однако при этом образуются очень объемные осадки, отделение и обработка которых в промышленных масштабах являются сложными и дорогостоящими. Кроме того, при обработке растворов с высоким содержанием кислоты происходит сильное пенообразование вследствие выделения CO_2 . Известен способ укрупнения осадка гидроксида железа добавлением органического флокулянта [162], в качестве которого используют отходы переработки бокситов - "красный шлам". Вместе с тем, указанный способ не обеспечивает достаточной полноты выделения железа из растворов. Предложенный способ выделения железа в виде ярозитных кристаллических осадков [91] применим лишь для растворов с очень высоким содержанием цинка (100 г/дм³). Таким образом, известные способы предварительного осаждения железа из цинксодержащих сульфатных растворов либо недостаточно технологичны, либо не обеспечивают необходимую чистоту разделения этих металлов в растворе.

Нами был использован разработанный в ИМиО метод отделения Fe (III) от цинка [47], лишенный этих недостатков. Технология включает несколько стадий: окисление двухвалентного железа до трехвалентного, отделение железа от цинка осаждением в виде гидроксида, осаждение цинка. Сущность разработанного метода состоит в поэтапном добавлении в раствор двух реагентов: раствора NH_4OH и порошка CaCO_3 , повышающих его pH до значений, при которых происходит полный гидролиз трехвалентного железа.

На первом этапе вводится раствор гидроксида аммония, который нейтрализует кислоту и доводит значение pH до 2,5, затем на втором этапе твердый карбонат кальция, повышающий значение pH до 3,5-4,0 и одновременно укрупняющий образовавшийся осадок гидроксида железа. Преимущества данного способа осаждения состоят, во-первых, в уменьшении выделения CO_2 при нейтрализации кислоты, поскольку карбонат кальция добавляется в слабокислый раствор; во-вторых, использование гидроксида аммония на первом этапе позволяет избежать заметных потерь цинка; в третьих, получаемые осадки гидроксида железа компактны и грубодисперсны, легко отделяются декантацией или фильтрацией.

При наличии в растворах после выщелачивания двухвалентного железа первоначально осуществлялся его перевод в форму трехвалентного, поскольку гидроксид железа (III) осаждается полнее и при более низких значениях pH, чем гидроксид железа (II). Окисление сульфата железа (II) осуществлялось каталитическим методом с применением в качестве катализатора нитрита натрия, в оптимальных условиях: перемешиванием окисляемого раствора барботажем воздухом при концентрации катализатора - 0,01 моль/дм³. При этом растворы производственного характера окислялись полностью за 15-20 мин. Извлечение цинка из очищенных от железа растворов осуществлялось осадителем - раствором карбоната натрия. Карбонат цинка в водных растворах гидролизует с образованием, по-видимому, основного карбоната цинка, выпадающего в виде белого осадка (15):



При комнатной температуре осаждение цинка протекает практически полностью.

Результаты двух опытов по очистке растворов, полученных в процессе перколяционнош выщелачивания руды месторождения Коксу серной кислотой, от железа и осаждению карбоната цинка, представлены ниже:

Показатель	Раствор 1	Раствор 2
Исходный раствор:		
v, см ³	200	500
pH	2,14	1,95
Концентрация г/дм ³		
Zn	4,15	3,00
Fe ²⁺	0	0,56
Fe ³⁺	1,79	2,02
Концентрация после окисления		
Fe, г/дм ³		
Zn	4,15	3,00
Fe ³⁺	1,79	2,58
Концентрация после осаждения		
Fe, г/дм ³		
pH	3,75	3,90
Zn	4,13	2,98

Показатель	Раствор 1	Раствор 2
Состав гидроксидного осадка, %		
Zn	1,16	0,42
Fe	21,13	22,15
Выход, г	1,694	5,824
Раствор после осаждения Fe		
v, см ³	195	495
pH	3,75	3,90
Концентрация Zn, г/дм ³	4,13	2,98
Осаждение Zn Na ₂ CO ₃		
pH	7,30	7,60
Zn	Следы	
Карбонатный осадок:		
Выход, г	1,537	2,866
Zn, %	52,10	50,93
Степень осаждения Zn по анализу:		
Раствора	100	100
Осадка	99,55	98,92
Расход реагентов, г/г Zn		
NH ₄ OH	1,71	1,92
CaCO ₃	0,89	1,01
Na ₂ CO ₃	1,85	2,07

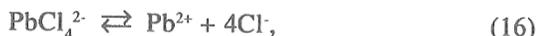
Аналогичные показатели были получены и в других проведенных опытах.

Как видно, очистка от железа в принятых условиях происходит полностью. Содержание цинка в железистом осадке составляет 1,09- 1,17 %, потери с осадком гидроксида железа в первом опыте 2,38, во втором - 1,64 %, что в целом представляет незначительную величину. В 1-м опыте исходный раствор не содержал Fe (II), поэтому процесс окисления железа не проводился. Цинк в обоих случаях осаждался практически полностью. Расход реагентов на осаждение 1 г цинка во втором опыте несколько выше, что связано с более низким значением pH исходного раствора. С целью уменьшения расхода гидроксида аммония раствор после выщелачивания должен иметь pH 2,0-2,2. Это достигается в процессе выщелачивания путем увеличения количества оборотов орошающего раствора без подкрепления его серной кислотой.

Положительные результаты лабораторных опытов позволили рекомендовать указанную схему очистки растворов от железа и осаждения цинка для опытно-промышленных испытаний.

Осаждение свинца из хлоридных растворов

Одним из известных способов извлечения свинца из хлоридных растворов - цементация его на железе [207, 211, 214, 221], в которых отмечено, что этот процесс не всегда проходит удовлетворительно, в отдельных случаях практически не идет, и в целом носит неустойчивый характер, что связано со строением свинецсодержащих хлоридных растворов. Как известно [197], в концентрированных хлоридных растворах свинец находится в форме устойчивых анионных хлоридных комплексов $PbCl_4^{2-}$ и $PbCl_3^-$. Для проведения процесса цементации необходимо присутствие свинца в катионной форме Pb^{2+} . Разрушение комплексных анионов свинца происходит по следующим схемам (16 и 17):

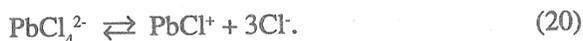


Как видно, сдвигу равновесия в правую сторону будет способствовать снижение концентрации хлорид-ионов, что легко может быть достигнуто разбавлением хлоридных растворов. В ранее проведенных исследованиях [74, 131] нами установлено, что снижение концентрации хлорида в растворе до 100-120 г/дм³ позволяет достаточно полно цементировать свинец. Однако постоянное двукратное разбавление товарных растворов при перколяционном выщелачивании нецелесообразно с технологической и технико-экономической точек зрения. Разрушение анионных комплексов свинца происходит также с повышением температуры раствора, что связано с увеличением теплового движения молекул. Однако поддержание высокой температуры требует значительного расхода электроэнергии.

Для извлечения свинца из растворов нами использован более простой метод осаждения свинца в виде гидроксихлорида гидроксидом кальция (18):



Как уже указывалось, свинец в концентрированных хлоридных растворах находится в основном в форме анионных хлоридных комплексов $PbCl_4^{2-}$ и $PbCl_3^-$. Однако, как следует из работы [197], для получения оксихлорида свинца необходимо наличие в растворе определенного количества комплексных катионов свинца $PbCl^+$. Их образование происходит при диспропорционировании комплексных анионов свинца по следующим схемам (19 и 20):



Катионы $PbCl^+$ реагируют с гидроксид-ионами по уравнению (21):



При этом соединение $PbClOH$ следует рассматривать как нормальный гидроксид состава $PbCl(OH)$ [197], а не как основной хлорид свинца с формулой $PbCl_2 \cdot Pb(OH)_2$ или $PbO \cdot PbCl_2 \cdot H_2O$.

Как известно, рН начала образования гидроксидов зависит от концентрации металла в растворе и понижается с ее увеличением. Полнота осаждения зависит от конечного рН. При этом следует учитывать, что увеличение щелочности приводит к перерастворению гидроксидов амфотерных металлов, к которым относится и свинец. Поэтому осаждение свинца из товарных растворов, содержащих 1-4 г/дм³ РЬ, осуществлялось до достижения рН ~ 9.

В отличие от полученных при серноокислотном выщелачивании цинковых растворов, содержащих в качестве примесей заметные количества железа, алюминия, кальция, магния, при выщелачивании свинца нейтральным раствором хлорида натрия получают свинцовые растворы, менее загрязненные примесями. Ниже приведен химический состав товарных свинцовых растворов, полученных в лабораторных условиях после 70 (раствор 1) и 261 (раствор 2) орошений, г/дм³.

Компонент	Pb	Zn	Cu	Na	Cl	S ₀	Fe	Cd	Mg	Al	Sb
Раствор 1	5,20	0,150	0,002	82,90	145,4	7,64	0,004	0,020	0,020	<0,01	<0,01
Раствор 2	2,64	0,051	0,002	88,80	137,7	0,08	0,025	0,014	0,011	<0,001	0,008

Как следует из этих данных, концентрации компонентов-примесей (Fe, Ca, Mg, Al, Sb) невелики, в основном < 0,1 г/дм³. Содержание цинка в начале основного этапа выщелачивания (1) составляет не более 0,2 г/дм³ и с течением времени постепенно снижается до нескольких миллиграммов. Присутствие цинка обусловлено тем, что нейтральным раствором хлорида натрия вымывается легкорастворимый сульфат цинка, оставшийся после сернокислотного выщелачивания в порах и трещинах руды.

Снижение концентрации сульфат-ионов в процессе выщелачивания с выводом и заменой 30 % раствора с 7,64 до 0,08 г/дм³ после, соответственно, 70 и 261 орошений связано с тем, что в раствор к этому времени переходит основная масса свинца, содержащегося в руде в форме сульфата, и его концентрация также падает.

Очевидно, что из таких свинецсодержащих растворов с низкими концентрациями примесей можно получить кондиционный свинцовый концентрат без предварительной очистки от примесей.

Теоретически необходимое количество оксида кальция - 0,135 г на 1 г свинца. Для осаждения свинца в лабораторных опытах использовался предварительно активированный (прокаленный при 1000 °С) СаО. Осаждение свинца проводилось свежеприготовленным известковым молоком при 15-25 °С при постоянном перемешивании и контроле рН. Полнота осаждения свинца определялась по содержанию его в фильтрате. Свинец из растворов извлекался практически полностью, поскольку в фильтрате он обнаружен в виде следов. Химический состав осадков гидроксихлорида свинца, %:

Компонент	Pb	Zn	Сн	Сl	Fe	Ca	Mg	Al	Sb
Раствор 1	70,29	1,75	0,02	8,43	0,68	0,33	0,71	0,02	<0,005
Раствор 2	67,37	0,91	0,02	9,65	0,88	0,30	0,67	0,02	<0,005

Таким образом, полученные осадки гидроксихлорида свинца, содержащие 67-70 % Pb, являются кондиционным по свинцу концентратом, пригодным к дальнейшей переработке с целью получения металлического свинца. При этом расход оксида кальция - 0,15-0,18 т на тонну свинца составляет 11-13% от теоретически необходимого.

На основании положительных результатов лабораторных исследований данный способ осаждения свинца был использован на опытно-промышленных испытаниях.

4. Опытно-промышленные испытания процесса перколяционного выщелачивания свинцово-цинковой руды месторождения Коксу

Методика проведения опытно-промышленных испытаний

Исследования проводились на базовой опытно-промышленной перколяционной установке Текелийскош свинцово-цинкового комбината. В ее состав входили перколяторы, рассчитанные на загрузку 5-7 т руды, напорные и приемные баки, емкости для исходных выщелачивающих и товарных растворов, используемых при осаждении металлов, аппаратура для осаждения металлов и окисления Fe(II) (рис. 17). Раствор из приемных баков насосами перекачивался в напорные баки, откуда самотеком, через душирующие устройства подавался на поверхность руды в перколяторах.

Согласно разработанной схеме селективного извлечения металлов из руды, вначале проводилось выщелачивание цинка слабым раствором серной кислоты, затем производилось выщелачивание свинца растворами хлорида натрия.

В качестве объекта исследования использовалась проба руды месторождения Коксу следующего химического состава, %: Zn 3,50; Pb 1,80; SiO₂ 72,56; Al₂O₃ 7,44; Fe₂O₃ 3,50; CaO 1,58; MgO 0,83; Si 0,22; Cd 0,06; S_{общ} 2,17; S_{SO₄} 0,98; As 0,22; Sb 0,09; C 1,75. Таллий, германий и галлий обнаружены в виде следов.

В перколятор было загружено 5,44 т руды, предварительно отобранной из 30 т руды методом квартования. Гранулометрический состав руды, определенный путем ситового анализа, приведен в табл. 18.

Как видно, основную массу руды составил материал крупностью - 100+1 мм (72 %). Вместе с тем имеется и заметное более количество крупных классов - 400+100 (22 %).

После загрузки в перколятор проводилась водная промывка руды от шламов и замачивание для набухания руды. После каждых шести

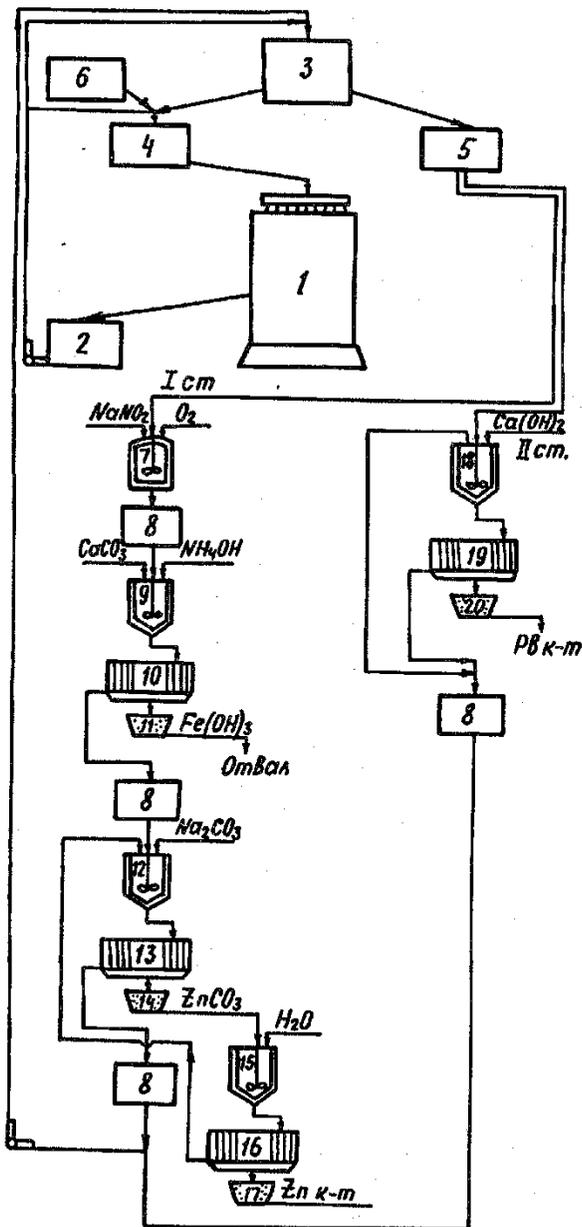


Рис. 17. Схема цепи аппаратов перколяционной установки.

- 1 - перколятор;
- 2 - приемная емкость;
- 3 - буферная емкость;
- 4 - напорный бак;
- 5 - расходный бак;
- 6 - емкость для приготовления выщелачивающего раствора;
- 7 - колонны для окисления Fe;
- 8 - сборная емкость;
- 9 - agitator для осаждения $\text{Fe}(\text{OH})_3$;
- 10, 13, 16, 19 - фильтр-пресс и приемник $\text{Fe}(\text{OH})_3$;
- 11 - приемник $\text{Fe}(\text{OH})_3$;
- 12, 18 - реакторы для осаждения ZnCO_3 и гидроксихлорида Pb;
- 14 - приемник для карбоната цинка;
- 15 - репульпатор для отмывки карбоната цинка;
- 17 - цинковый концентрат;
- 20 - свинцовый концентрат

Таблица 18. Гранулометрический состав исходной руды месторождения Коксу

№ пробы	Класс, мм	Вес, кг	Вес, %
1	-400+300	549	10,10
2	-300+200	354	6,50
3	-200+100	278	5,11
4	-100+50	1358	24,96
5	-50+25	542	9,96
6	-25+12	736	13,54
7	-12+5	584	10,73
8	-5+1	704	12,94
9	-1+0	335	6,16
	Итого	5440	100,00

суток орошения следовала односуточная пауза для контроля объема раствора.

Испытания процесса извлечения цинка из руды

Технологическая схема извлечения цинка представлена на рис. 18а. Процесс перколяционного выщелачивания включал следующие две

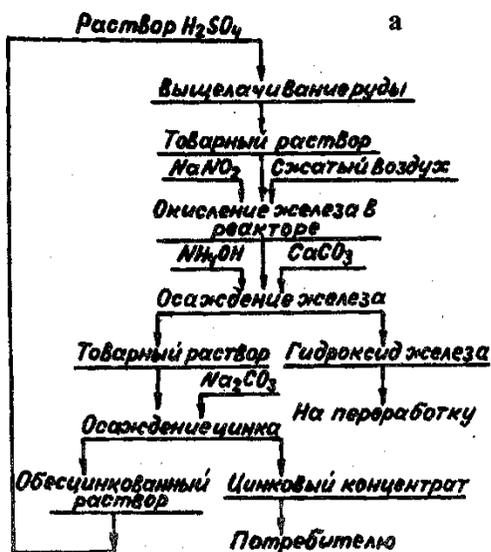


Рис. 18, а. Технологическая схема выщелачивания цинка на перколяционной установке ТСЦК

стадии: предварительную и основную с использованием раствора серной кислоты концентрации 5 г/дм³. В 4-м сезоне, как это и было рекомендовано по результатам лабораторных исследований (гл. 4.), в отдельные периоды выщелачивания концентрация H₂SO₄ повышалась до 10 г/дм³. Перед каждым орошением титриметрическим методом определялось содержание серной кислоты, необходимое по расчету количество кислоты вводилось в раствор. Орошение без вывода раствора осуществлялось до прекращения роста концентрации цинка. После каждого орошения производился отбор проб для анализов на Zn, Fe, H₂SO₄.

Процесс перколяционного выщелачивания цинка испытывался в течение четырех сезонов, показатели его в первом сезоне испытаний сведены в табл. 19.

Предварительный этап выщелачивания продолжался 37 сут, пока не прекратился рост концентрации цинка в растворе, затем в течение 128 сут проводился основной этап с выводом товарных растворов. Следует отметить, что в основном этапе выщелачивания с целью получения более концентрированных по цинку растворов дважды некоторое время проводилось орошение без вывода раствора. Количество орошений с выводом товарных растворов было равно 59. Средняя концентрация цинка в продуктивных растворах составила 6,52 г/дм³. Удельный расход серной кислоты - 1,6 т на т цинка, извлечение цинка - 37,22 %, Наблюдаемое снижение скорости выщелачивания цинка к концу сезона связано со значительным понижением температуры растворов в период осеннего похолодания. Так, если в летний период их средняя температура составляла 18-20 °С, то в октябре-ноябре всего 9-13 °С.

На 165 сутки выщелачивания объем раствора в перколяторе был равен 800 дм³, что было учтено при составлении баланса металлов.

Результаты испытаний процесса выщелачивания цинка за все четыре сезона представлены в табл. 20.

Таким образом, за четыре сезона сернокислотного выщелачивания извлечение цинка из руды составило 76,22 %. При этом общая продолжительность выщелачивания за четыре года составила 22,5 месяца, из которых только 5,5 месяцев приходится на основной этап выщелачивания с выводом растворов. Средний расход серной кислоты составил за 4 сезона 2,188 т на тонну цинка.

Таблица 19. Показатели перколяционного выщелачивания цинка раствором серной кислоты в первом сезоне опытно-промышленных испытаний

Общая продолжительность выщелачивания, сут	Количество орошений	Концентрация в растворе Zn, г/дм ³	Количество извлеченного металла, кг	Валовой выход Zn, кг	Количество извлеченного Zn, % от исходного содержания
1-37	1-32	Орошение без вывода раствора			
38	33	14,08	2,253	2,253	1,18
39	34	12,42	1,987	4,240	2,22
40	35	10,69	1,710	5,950	3,12
41		Пауза в орошении			
42	36	9,66	1,546	7,496	3,94
43	37	8,91	1,425	8,921	4,68
44	38	7,44	1,190	10,111	5,61
45	39	6,71	1,074	11,185	5,87
46	40	5,61	0,907	12,092	6,35
47	41	5,48	0,877	12,969	6,81
48		Пауза в орошении			
49	42	5,41	0,865	13,834	7,26
50-51	43-44	Орошение без вывода раствора			
52*	45	6,34	3,990	17,824	9,35
53-73	46-64	Орошение без вывода раствора			
74	65	11,48	1,837	19,661	10,32
75	66	10,36	1,658	21,319	11,19
160	138	4,78	0,765	64,268	33,74
161	139	4,43	0,709	64,977	34,11
162	140	5,07	0,811	65,788	34,54
163	141	4,18	0,669	66,457	34,89
164	142	4,18	0,669	67,126	35,24
		Орошение прекращено			
165		4,72	3,770	70,900	37,22

Таблица 20. Основные показатели процесса выщелачивания цинка растворами серной кислоты из руды месторождения Коксу

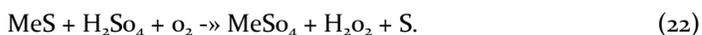
Показатель	Сезон				Всего
	1	2	3	4	
Общая продолжительность выщелачивания, сут	165	176	169	163	675
Общее количество орошений	142	150	142	112	546
Количество орошений с выводом 20 % раствора,	59	39			141
Извлечение Zn в процессе выщелачивания:			21	22	
кг	70,900	34,462	20,560	19,230	145,152
%	37,22	18,10	10,80	10,10	76,22
Средняя концентрация Zn, г/дм ³	6,52	4,66	4,14	3,40	4,68
Расход серной кислоты					
в предварительном этапе, кг	66,360	28,124	38,500	53,420	186,404
в основном этапе, кг	47,200	35,064	35,838	13,115	131,217
Общий, кг	113,560	63,188	74,338	66,535	317,621
Удельный расход кислоты, т/т Zn	1,602	1,833	3,616	3,460	2,188

Следует отметить более низкий расход кислоты и более высокую скорость выщелачивания цинка по результатам опытно-промышленных испытаний по сравнению с данными лабораторных исследований, что объясняется, очевидно, образованием серной кислоты при окислении сульфидов в самом процессе выщелачивания. Это подтверждает тот факт, что во 2-4 сезонах выщелачивания наблюдались длительные периоды, когда раствор направлялся в оборот без подкрепления кислотой, так как кислотность раствора после орошения примерно равнялась заданной.

Высокая интенсивность окислительных процессов на месторождениях Текелийской металлогенической зоны, в том числе на месторождении Коксу, вызвана, по мнению [60], положением поверхностных водотоков и зоны смятия, позволяющим кислороду легко проникать к неравновесному веществу, участием ионов металлов в химических реакциях, высокой концентрацией 80_4^{2-} -иона в грунтовой воде, присутствием в термальной воде перекиси водорода и пероксид-ных соединений.

Значительные скорости окисления при обычных или слегка повышенных температурах, участие в процессах углерода, присутствующего в углистом веществе, и наличие пероксидов в грунтовой воде позволяют предполагать протекание в руде весьма сложных физикохимических преобразований с участием свободных радикалов, где, наряду с обычным окислением, процесс носит характер самоокисления.

Пероксид водорода может образовываться в результате окисления металлов кислородом в сильно разбавленной серной кислоте. Реальность этого процесса доказана Шейнбейном [181] (22):



Эти реакции, а также наличие пероксида водорода в дождевой воде свидетельствует, что в любой зоне окисления полиметаллических месторождений, формирование которой не закончено, могут присутствовать пероксиды, и может иметь место непрерывное окисление.

Следует отметить, что замеренное нами содержание растворенного кислорода в рудничной воде при 20 °С оказалось равным 15 мг/дм³. Такое высокое содержание кислорода обусловлено тем, что на месторождении Коксу преобладают талые снеговые воды, предельно насыщенные воздухом.

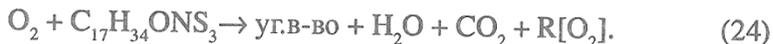
Окислительный потенциал растворов серной кислоты, приготовленных на насыщенной кислородом рудничной воде, становится, очевидно, величиной, при которой возможно образование пероксида водорода (23):



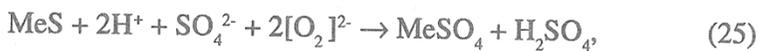
Замеренные нами потенциалы растворов серной кислоты различной концентрации равны соответственно: для 0,1 н H₂SO₄ - +0,810 В; 0,01 - +0,791 В; 0,001 - +0,663, что свидетельствует об исключительно высокой окислительной способности этих растворов. При достижении рН растворов от 1 до 2 возможно образование пероксидных соединений.

Активатором этой реакции является органическое вещество с эмпирической формулой C₁₇H₃₄ONS₃, которое составляет преобладающую часть углистого вещества руды. Оно обладает большой сорбционной емкостью и большим сродством к кислороду. В результате хемосорбции

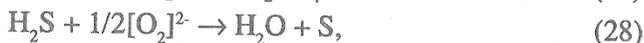
кислорода происходит процесс углефикации, который может быть выражен схемой (24):



Таким образом, в сильно разбавленной серной кислоте, насыщенной кислородом, при наличии вышеуказанного органического вещества, находящегося в контакте с раствором, образуется пероксидное соединение, которое взаимодействует с сульфидами металлов по схеме (25-29):



или



Снижение расхода серной кислоты обусловлено образованием в процессе выщелачивания, серной кислоты (25), чему в свою очередь способствует образование пероксидных соединений и увеличение окислительной способности выщелачивающего раствора.

Таким образом, наличие природных факторов, способствующих снижению расхода серной кислоты при выщелачивании цинка, благоприятным образом скажется на технико-экономических показателях процесса.

Наряду с цинком в раствор переходили медь и кадмий. Извлечение меди составило в целом 59,70 %, кадмия - 60,50. Среднее содержание железа в выводимых растворах - 1,5-2,3 г/дм³.

Учитывая результаты четырех сезонов опытно-промышленных испытаний, можно ожидать, что норма извлечения цинка -80 % будет достигнута в течение 5 сезонов выщелачивания в теплое время года.

Однако в подземных условиях выщелачивание осуществляется круглогодично, вследствие чего его продолжительность сократится вдвое. Вместе с тем, с учетом вынужденных пауз при выщелачивании больших промышленных массивов, повышения общей крупности руды, вероятного уменьшения плотности орошения против использованной на опытно-промышленных испытаниях, снижения скорости.

Испытания процесса извлечения цинка из сульфатных железосодержащих растворов

Полученные при сернокислотном выщелачивании сложные по составу товарные растворы содержали 2-14 г/дм³ Zn и направлялись на осаждение цинка. Основной примесью в них являлось железо, затрудняющее процесс выделения цинка в виде кондиционного продукта, в связи с чем производилась предварительная очистка растворов от железа.

Осаждение железа из раствора производилось путем дробного гидролиза (гл. 4). При наличии в растворе наряду с трехвалентным железом двухвалентного перед осаждением они последнее окислялись каталитическим способом с применением в качестве катализатора нитрита натрия в трех последовательно соединенных колоннах из оргстекла емкостью 50 дм³ каждая с продувкой воздухом.

Осаждение Fe(III) проводили в цилиндрическом реакторе с коническим дном из нержавеющей стали, емкостью - 800 дм³. В этом же реакторе осаждали цинка из очищенных растворов в форме карбоната путем добавления раствора соды до установления значения pH 8-9, при постоянном перемешивании и температуре 20-25 °С. Полученный карбонат цинка легко фильтровался. Выводимый товарный цинксодержащий раствор накапливался в буферных емкостях, после чего производился очередной цикл осаждения железа и цинка из раствора. На осаждение в каждом цикле поступало 600-750 дм³ товарного раствора.

Состав нескольких продуктивных растворов, направленных на переработку, г/дм³:

Компонент	Fe _{общ.}	Zn	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cd	Cu
Раствор 1	2,60	6,15	0,047	0,025	0,106	0,367	0,300	0,039
Раствор 2	2,30	5,25	0,053	0,019	0,119	0,246	0,250	0,035
Раствор 3	1,80	3,80	0,037	0,017	0,094	0,234	0,100	0,025

Как видно, содержание примесей, за исключением железа, в товарных растворах незначительно, оно в выводимых растворах содержится преимущественно в трехвалентной форме. Лишь в 1 растворе соотношение содержаний Fe(II): Fe(III)=1:1,6. Поэтому предварительное окисление Fe(II) проводилось только в 1 опыте. Концентрация нитрита

натрия в каждой колонне составляла 0,01 М. Продолжительность продувки воздухом - 20 мин, за это время окисление железа происходило практически полностью.

Основные показатели процессов осаждения железа и цинка из растворов вышеприведенного состава в течение 1,5-2,5 ч представлены ниже:

Показатель	Раствор 1	Раствор 2	Раствор 3
<i>Осаждение железа</i>			
Исходный раствор:			
V , см ³	600	650	600
состав, г/дм ³			
Zn	6,15	5,25	3,80
Fe	2,60	2,30	1,80
pH	1,80	1,90	1,90
Состав раствора после осаждения Fe, г/дм ³			
Zn	5,95	5,20	3,80
pH	3,9	4,0	3,95
Вес гидроксидного осадка, кг	6,680	6,132	4,697
Состав гидроксидного осадка, %			
Fe	23,03	24,30	22,95
Fe ₂ O ₃	32,90	34,71	32,77
Zn	0,93	0,50	0,62
Расход реагентов, т/т			
NH ₄ OH	0,400	0,470	0,454
CaCO ₃	1,150	1,195	1,203
<i>Осаждение цинка</i>			
Исходный раствор:			
V , см ³	560	630	580
Концентрация, г/дм ³			
Zn	5,95	5,20	3,80
pH	3,90	4,00	3,95
pH раствора после осаждения Zn	8,5	8,6	8,6
Вес карбонатного осадка, кг	6,460	6,360	4,190
Состав карбонатного осадка, %			
Zn	51,88	51,29	52,53
Fe	1,85	1,11	0,87
Cd	2,68	2,42	1,38
Расход реагентов в пересчете на Zn, т/т			
NH ₄ OH	0,18	0,21	0,22
CaCO ₃	0,54	0,53	0,59
Na ₂ CO ₃	2,12	1,93	2,04

Осаждение железа при pH 3,9-4,0 происходит полностью. Вместе с железистым гидроксидным осадком происходит незначительное до 0,62-0,93 % соосаждение цинка. Потери его при этом составляют 1,28-1,68 %, т. е. в целом небольшую величину.

Осаждение цинка (см. выше) происходит при pH 8,5-8,6 практически полностью. При этом получают кондиционные высокосортные цинковые концентраты (51,88-52,53 %). Наличие незначительных количеств железа (0,87-1,85 %) объясняется низким качеством фильтрующей ткани на нутч-фильтрах, которая пропускала тонкие частицы гидроксида железа. Обращает на себя внимание относительно высокое содержание кадмия в карбонатном осадке - 1,38-2,68 %.

Таблица 21. Химический состав гидроксидных железистых (1,2) и карбонатных цинковых (3, 4) осадков, %

№ осадка	Fe	Zn	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cd	Cu
1	23,03	0,93	0,42	0,1	-	-	0,55	-
2	24,30	0,50	0,56	0,1	-	-	0,035	-
3	1,85	51,88	-	0,22	3,18	0,92	2,68	0,34
4	1,11	51,29	-	0,18	2,44	1,18	2,42	0,35

Содержание других примесей в железистом и цинковом осадках незначительно (табл. 21).

Поведение кадмия при перколяционном выщелачивании

Согласно данным химического анализа, исходная руда содержала 0,06 % или 600 г/т кадмия. Извлечение его в процессе серноокислотного выщелачивания составило за 4 сезона 60,5 %, среднее содержание за весь период выщелачивания - 16 мг/дм³. Однако в первой половине процесса выщелачивания концентрации его были значительно выше - 50-700 мг/дм³. Поэтому практический интерес представляло изучение поведения кадмия с целью определения путей извлечения его в товарные продукты.

На основании проведенных анализов сульфатных цинковых растворов и твердых продуктов их переработки было установлено распределение кадмия, которое приведено ниже:

Показатель	Раствор 1	Раствор 2	Раствор 3
Исходный раствор:			
v , см ³	600	650	600
состав, г/дм ³			
Zn	6,15	5,25	3,80
Fe ³⁺	2,60	2,30	1,80
Cd	0,300	0,250	0,100
Вес гидроксидного осадка, кг	6,680	6,132	4,697
Состав гидроксидного осадка, %			
Fe	23,03	24,30	22,95
Zn	0,85	0,50	0,62
Cd	0,06	0,035	0,027
Объем раствора после осаждения Fe, г/дм ³	560	630	580
Состав раствора после осаждения Fe, г/дм ³			
Zn	5,95	5,20	3,80
Cd	0,295	0,248	0,100
Вес карбонатного осадка Zn, кг	6,460	6,360	4,190
Состав карбонатного осадка Zn, %			
Zn	51,88	51,29	52,53
Fe	1,85	1,11	0,87
Cd	2,68	2,42	1,38
Распределение Cd, %:			
Исходный раствор			
в железистом гидроксидном осадке	2,23	1,32	2,11
в осадке карбоната Zn	96,20	94,71	95,37
Невязка баланса	1,57	3,97	1,12

Основное количество кадмия обнаруживается в товарном цинковом концентрате - свыше 94 %. Потери с железистым гидроксидным осадком невелики, всего 1,32-2,23 %. Фильтрат после осаждения карбонатного осадка содержит следы кадмия, то есть потери с оборотным раствором практически отсутствуют. Содержание кадмия в цинковом концентрате составляет 1,38-2,68 % или 13,8-26,8 кг/т, это промышленное содержание. Однако к концу процесса выщелачивания эта цифра будет значительно ниже, так как концентрация кадмия в растворе резко падает и составляет 5-10 мг/дм³. Поэтому было нецелесообразно вводить отдельную операцию выделения кадмия, например, путем цементации на цинковой пыли.

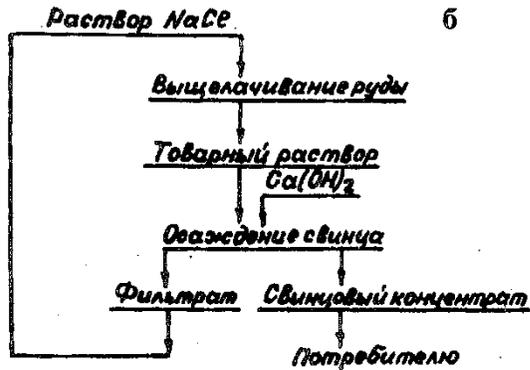
В целом полученные данные позволяют сделать однозначный вывод, что основное количество кадмия можно получить в товарном

цинковом концентрате. С учетом извлечения кадмия из руды в растворы (60,50 %) и извлечения из растворов в товарные продукты в среднем 95,8 %, общее извлечение кадмия из руды в товарные продукты составит $60,5 \times 0,958 = 57,96 \%$.

Испытания процесса выщелачивания свинца

По разработанной схеме после извлечения цинка растворами серной кислоты производилось выщелачивание свинца растворами хлорида натрия. Технологическая схема второй стадии растворения показана на рис. 18 б.

Рис. 18, б. Технологическая схема выщелачивания свинца на перколяционной установке ТСЦК



Вначале проводилась водная промывка руды для удаления основного количества ионов So_4^{2-} . Затем был начат процесс выщелачивания свинца раствором хлорида натрия с концентрацией 200 г/дм^3 , аналогичный применяемому при испытании процесса растворения цинка. После каждого орошения в растворе определялось содержание свинца и хлорида натрия. Орошение без вывода раствора проводилось до тех пор, пока не переставала расти концентрация свинца.

Основные показатели процесса выщелачивания свинца в 1 сезоне приведены в табл. 22.

Продолжительность предварительного этапа выщелачивания составила 29 сут (не считая водной промывки). Начиная с 38 календарных сут проводился основной этап с ежедневным выводом 20 % раствора и заменой его исходным раствором $200 \text{ г/дм}^3 \text{ NaCl}$. Количество орошений с выводом раствора составило 41. Концентрация свинца в

Таблица 22. Результаты опытно-промышленных испытаний процесса перколяционного выщелачивания свинца раствором хлорида натрия из свинцово-цинковой руды месторождения Коксу (I сезон)

Общая СУТ	Кол-во орошений	Показатели выщелачивания			
		Концентрация в р-ре РЬ, г/дм ³	Количество ' извлеченного РЬ, кг	Валовой выход, РЬ, кг	Кол-во извлеч. РЬ, % от исход. содержания
1	2	3	4	5	6
1-9 10-43	1-8 9-37	Водная промывка Орошение без вывода растора			
44	38	2,55	0,408	0,408	0,42
45	39	3,15	0,504	0,912	0,93
46		Пауза в орошении			
47	40	3,15	0,054	1,416	1,45
48	41	3,15	0,504	1,920	1,96
49	42	3,25	0,520	2,440	2,49
50	43	3,25	0,520	2,960	3,02
51	44	3,00	0,480	3,440	3,51
52-74	45-62	Орошение без вывода раствора			
75	63	3,90	0,624	3,064	4,15
76	64	3,65	0,365	4,429	4,52
77	65	3,75	0,600	5,029	5,13
78	66	3,75	0,487	5,516	5,63
79-80	67	Орошение без вывода раствора			
81		Пауза в орошении			
82	69	4,00	0,640	6,156	6,29
83	70	3,65	0,584	6,740	6,88
84	71	3,75	0,600	7,340	7,49
85	72	3,85	0,616	7,956	8,12
86	73	3,00	0,480	8,436	8,61
87	74	3,60	0,576	9,012	9,20
88		Пауза в орошении			
89	75	3,38	0,531	9,553	9,75
90	76	3,18	0,509	10,062	10,27
91	77	3,06	0,480	10,542	10,76
92	78	3,00	0,480	11,022	11,26
93	79	1,85	0,204	11,226	11,46
94	80	2,00	0,280	11,506	11,75

1	2	3	4	5	6
95			Пауза в орошении		
96	81	2,00	0,400	11,906	12,16
97	82	2,70	0,540	12,446	12,71
98			Пауза в орошении		
99	83	2,70	0,432	12,876	13,15
100	84	2,50	0,350	13,228	13,51
101	85	1,85	0,296	13,524	13,81
102	86	2,00	0,320	13,844	14,14
103	87	1,85	0,296	14,140	14,44
104	88	1,85	0,296	14,436	14,74
105			Пауза в орошении		
106	89	2,08	0,333	14,769	15,08
107	90	2,08	0,333	15,102	15,42
108		2,08	0,291	15,393	15,72
109-127	92-106		Орошение без вывода раствора		
128	107	2,25	0,360	15,753	16,09
129	108	2,25	0,360	16,113	16,45
130	109	2,20	0,352	16,465	16,81
131	110	2,20	0,352	16,817	17,17
132	111	2,10	0,336	17,153	17,52
133			Пауза в орошении		
134	112	2,10	0,336	17,489	17,86
135	113	2,00	0,320	17,809	
136	114		Орошение без вывода раствора		
137	p	2,341	1,755	19,564	19,98

сезоне для интенсификации процесса растворения свинца производилось

*На 137 сутки выщелачивания объем раствора составлял 750 дм³, что было учтено при составлении баланса свинца.

выводимых растворах колебалась в пределах 1,85-4,00 и составила в среднем 2,98 г/дм³. Извлечение свинца в 1 сезоне испытаний составило 19,98 %.

Следует отметить, что в первых двух сезонах выщелачивание свинца проводилось нейтральными растворами хлорида натрия, поэтому товарные свинцовые растворы не содержали примеси железа. В третьем

кислыми растворами NaCl, содержащими 1,5-2,0 г/дм³ HCl. Соляная кислота, как установлено в ш. 3 и подтверждено проведенными нами опытами для перколяционнош выщелачивания, в большей степени, чем серная, способствует повышению скорости выщелачивания руды. При этом следует учесть, что к концу третьего сезона в основном был выщелочен сульфат свинца, добавление же соляной кислоты позволяло переводить в растворимое состояние свинец, содержащийся в руде в форме непрореагировавшего галенита.

Результаты испытаний процесса перколяционнош выщелачивания свинца в целом за 3 сезона представлены в табл. 23.

Таблица 23. Основные показатели процесса выщелачивания свинца растворами хлорида натрия

Показатель	Сезон			Всего
	1	2	3	
Общая продолжительность выщелачивания, сут	137	212	199	548
Общее количество орошений	114	180	175	469
Количество орошений с выводом 20 % раствора	41	50	83	174
Извлечение свинца в процессе выщелачивания, кг	19,564	15,677	32,497	67,738
%	19,98	16,01	33,19	69,18
Средняя концентрация Pb, г/дм ³	2,98	1,96	2,45	2,43
Расход соляной кислоты, кг	-	-	14,76	14,76
Удельный расход соляной кислоты, т/т Pb	-	-	0,454	0,218

При анализе данных табл. 23 обращает на себя внимание значительно большее извлечение свинца в 3 сезоне по сравнению с 1 и 2, что, очевидно, связано с заметным увеличением количества орошений с выводом товарного раствора и введением в выщелачивающий раствор интенсифицирующей добавки - соляной кислоты. Средняя концентрация свинца в 3 сезоне заметно выше, чем во втором, и близка к средней за весь период выщелачивания. Расход соляной кислоты составил незначительную величину - 0,218 т на т свинца.

Общая продолжительность выщелачивания составила за 3 сезона 18,3 месяца, в том числе с выводом раствора 6,8 месяца. При этом извлечение свинца в раствор было равно 69,18 %. Проведенный про-

гнозный расчет [130] показывает, что извлечение свинца 80 % может быть достигнуто в промышленных условиях за 4 года.

Испытания процесса извлечения свинца из хлоридных растворов

Растворы, полученные при выщелачивании свинца хлоридом натрия, существенно отличаются от сульфатных цинковых растворов значительно меньшим количеством примесей, что позволяет проводить осаждение свинца без предварительного осаждения примесей. Ниже приведен химический состав товарных свинцовых растворов, полученных на опытно-промышленных испытаниях, г/дм³:

Компонент	Pb	Zn	Cu	Na	Cl	SO ₄	Fe	Si	Mg	Al	Sb
Раствор 1	3,05	0,06	0,003	59,20	118,80	8,36	0,026	0,060	0,250	<0,01	0,01
Раствор 2	1,86	0,08	0,002	82,90	125,50	3,62	0,020	0,170	0,132	<0,01	0,06
Раствор 3	2,75	0,060	0,001	84,30	126,70	2,37	0,20	0,340	0,175	<0,01	0,005

Как видно, в наиболее заметных количествах в растворе содержатся кальций и магний (0,1-0,3 г/дм³). Содержание цинка с увеличением продолжительности выщелачивания снижается с 0,16 до 0,06 г/дм³ в третьем сезоне. Концентрация железа в третьем сезоне заметно возрастает в связи с введением в выщелачивающий раствор соляной кислоты и достигает 0,2-0,5 г/дм³. Причем часть железа присутствует в двухвалентной форме. Примеси меди, алюминия, сурьмы составляют < 0,01 г/дм³.

Осаждение свинца из продуктивных растворов в форме гидроксихлорида осуществлялось по способу, описанному в гл. 4. В качестве осадителя использовался свежеприготовленный раствор гидроксида кальция. Операция проводилась в том же цилиндрическом реакторе, что и осаждение цинка. В каждый цикл поступало 600-800 дм³ раствора. Гидроксид кальция подавался порциями при постоянном перемешивании раствора до достижения pH 8,5-8,7, после чего для установления равновесия пульпа выдерживалась еще 30 мин. Общая продолжительность осаждения составляла 2-3 ч, при 13-22 °С. Показатели нескольких проведенных циклов осаждения представлены в табл. 24.

Таким образом, получены кондиционные свинцовые концентраты, содержащие 66-68 % свинца. Расход гидроксида кальция в расчете на

Таблица 24. Показатели осаждения свинца из хлоридных растворов

№ п/п	Объем рас- твора, дм ³	Состав исходного раствора, г/дм ³			Состав раствора после осаждения свинца, г/дм ³			Вес осадка гидроксид хлорида свинца, кг	Состав осадка, %		Расход СаО в пересчете на РЬ, т/т РЬ
		РЬ	Fe ³	рН	РЬ	Fe	рН		РЬ	Fe	
1	600	3,05	0,026	3,75	0,004	-	8,50	2,680	68,00	0,85	0,197
2	600	1,86	0,020	3,91	0,002	-	8,70	1,660	66,77	0,68	0,180
3	650	2,75	0,20	1,96	0	0,002	8,60	2,590	67,63	4,92	0,214

1 тонну свинца 0,180-0,214 т, что составляет 133-158 % от теоретически необходимого. Степень осаждения свинца 99,85-100 %. Содержание примесей в осадках гидроксидхлорида свинца незначительно и составляет не более 8,6 %. Основные компоненты примесей: железо, кальций, магний и цинк. Ниже представлены составы кондиционных свинцовых концентратов, которые могут быть направлены на переработку с целью получения свинца или его чистых солей, %:

Компонент	РЬ	Zn	Сн	С1	Fe	Ca	Mg	Al	Sb
Проба 1	68,00	2,95	0,04	10,28	0,85	0,44	1,00	0,06	0,005
Проба 2	66,77	2,78	0,035	9,50	0,68	0,51	1,50	0,05	0,005
Проба 3	67,63	1,26	0,019	9,87	4,92	0,78	1,57	0,05	0,006

Таблица 25. Изменение гранулометрического состава руды после перколяционного выщелачивания

Класс, мм	Вес до выщелачивания, %	Вес после выщелачивания, %	Потеря веса, % от исходного
-400+300	10,10	7,39	-26,83
-300+200	6,50	5,51	-15,23
-200+100	5,11	3,01	-41,09
-100+50	24,96	27,54	+10,34
-50+25	9,96	10,75	+7,93
-25+12	13,54	11,97	-11,59
-12+5	10,73	8,93	-16,77
-5+1	12,94	13,88	+7,26
-1+0	6,16	11,02	+78,90
Итого:	100,00	100,00	

После проведения в течение 7 сезонов опытно-промышленных испытаний руда в перколяторе была промыта водой для отмывки хлора, после чего выгружена, высушена. Гранулометрический состав руды после выщелачивания приведен в табл. 25.

Как следует из данных табл. 25, максимальные изменения массы претерпели классы руды -400+100 мм, массовая доля которых уменьшилась на 26,71 %. Напротив, доля мелких классов руды -5+0 мм увеличилась на 23,29 %, что связано с декрипацией руды в процессе выщелачивания. Масса руды после обработки - 5,024 кг, что на 7,65 % меньше исходной. Ниже представлены результаты химического анализа руды после выщелачивания, %:

Компонент	Pb	Zn	Cu	Na	Cl	SO ₄	Fe	Cu	Mg	Al	Sb
Раствор 1	3,05	0,16	0,003	59,20	118,80	8,36	0,026	0,060	0,250	<0,01	0,01
Раствор 2	1,86	0,08	0,002	82,90	125,50	3,62	0,020	0,170	0,132	<0,01	0,06
Раствор 3	2,75	0,060	0,001	84,30	126,70	2,37	0,20	0,340	0,175	<0,01	0,005

Извлечение металлов, рассчитанное по твердому остатку, составило: 77,30 % Zn и 71,60 % Pb.

Результаты опытно-промышленных испытаний хорошо согласовались с результатами лабораторных и укрупненных исследований.

Полученные в ходе испытаний данные явились основанием для составления технологического регламента на проектирование и выполнения по нему проекта промышленного участка подземного выщелачивания свинцово-цинковой руды на руднике Коксу и получения авторского свидетельства [44].

Глава 4

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА СУЛЬФАТИЗАЦИИ СУЛЬФИДОВ ТЯЖЕЛЫХ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И ЖЕЛЕЗА КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

1. Объекты исследования

Главные рудные минералы сульфидных свинцово-цинковых руд — сульфиды: галенит, сфалерит, халькопирит и пирит. Для исследований нами использованы природные минералы месторождения Жайрем.

Галенит содержит лишь 1-2 % сфалерита с тонкой эмульсионной вкрапленностью халькопирита, пирита и серебра. Сфалерит включает 1-2 % вкраплений галенита, имеется кадмий. В пирите - 1-2 % кварца и единичные вкрапления сфалерита. В халькопирите присутствует кварц, вкрапления сфалерита и пирита.

Химический анализ природных минералов представлен в табл. 26, для сравнения приведен теоретический химический состав.

Таблица 26. Химический состав природных минералов месторождения Жайрем и чистых минералов, мас. %

Минерал	Pb	Zn	Fe	Cu	Собщ	Прочие
Природные минералы						
Галенит (PbS)	85,6	1,8	0,3	0,1	10,6	1,6
Сфалерит ZnS)	1,2	62,3	2,0	0,3	33,1	1,1
Пирит (FeS ₂)	-	1,0	45,9	0,1	52,3	0,7
Халькопирит (CuFeS ₂)	0,1	2,6	29,8	32,4	32,5	2,6
Теоретический состав минералов						
PbS	86,61	-	-	-	13,39	-
ZnS	-	67,01	-	-	32,99	-
FeS ₂	-	-	46,67	-	53,33	-
CuFeS ₂	-	-	30,44	34,78	34,78	-

Свинцово-цинковое месторождение Жайрем состоит из смешанных руд и имеет сложный минералогический состав, обусловленный тесным и тонким взаимным проращением минералов, нередко образующих субграфические и эмульсионные структуры строения. Породообразующие минералы представлены кварцем, серицитом, глиноземом. Наличие в руде значительного количества первичных шламов, склонность ее к повышенному шламообразованию в процессе измельчения, сложный минералогический состав позволяют отнести данную руду к типу труднообогатимых. Химический состав руды приведен в табл. 27.

Таблица 27. Химический состав свинцово-цинковой руды месторождения Жайрем и промпродуктов ее обогащения, мас. %

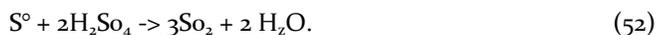
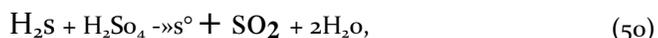
Продукт	Pb	Zn	Fe	Si	SiO ₂	AlA	CaO	MgO	MnO	Зобщ
Руда	2,66	7,45	4,91	0,02	41,10	3,90	5,10	1,20	0,21	8,62
Промежуточные продукты (промпродукты)										
1	4,85	15,76	11,67	0,24	20,35	5,32	1,13	1,45	-	20,23
2	4,72	15,65	11,58	0,20	20,23	5,40	U6	1,45	-	20,10
3	2,45	6,3	7,14	0,16	30,50	4,18	1,10	1,40	-	8,44
4	2,70	11,71	13,10	0,24	32,00	5,30	1,13	1,01	-	20,06
5	8,15	23,53	13,12	0,25	15,98	5,32	0,88	1,50	-	6,73
6	3,46	11,42	11,78	0,16	35,7	4,42	U2	0,99	-	18,30

В институте “Казмехонобр” на пробе руды приведенного состава с использованием различных схем флотации были получены коллективные концентраты и промпродукты, которые явились исходным материалом для проведения исследований и отработки процесса сульфатизации свинцово-цинковых промпродуктов, которые содержат также кадмий, индий, таллий, серебро и мышьяк.

Гранулометрический состав промпродуктов представлен в основном фракциями, мк: -50+20, -60+30 и -74+63. Преобладающими фазами основных металлов в промпродуктах являются сульфидные формы.

2. Термодинамический анализ взаимодействия сульфидов металлов с концентрированной серной кислотой

С помощью термодинамического анализа исследованы реакции, возможно протекающие в процессе сульфатизации сульфидов тяжелых цветных металлов и железа концентрированной серной кислотой. Определенный интерес также представляют реакции в газовой фазе с участием сероводорода, сернистого газа и элементарной серы:



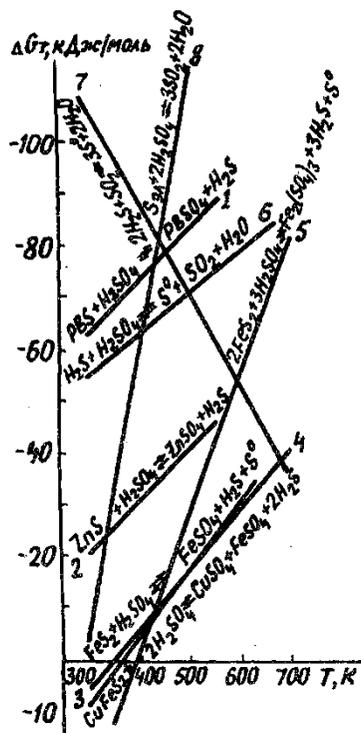
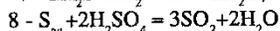
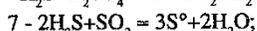
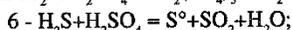
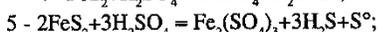
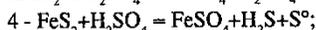
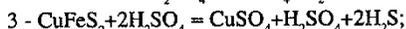
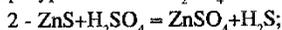
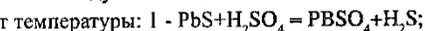
Для расчета изобарно-изотермических потенциалов была составлена программа с использованием уравнения Темкина-Шварцмана /82/, которое дает также достаточно точные результаты при расчете изобарно-изотермических потенциалов для газовых реакций. В работе были использованы справочные данные /101, 119, 125, 186/.

Параметры термодинамического анализа позволяют установить вероятность протекания как основных, так и побочных реакций (49-52), а также характеризовать процесс в целом с точки зрения термодинамики. Зависимость значений изобарно-изотермических потенциалов AG_T от температуры изображена на рис. 19.

Достаточно высокие абсолютные значения ΔG_T для сульфидов свинца и цинка свидетельствуют, что эти реакции в заданном интервале температур (273-700 К) протекают слева направо практически полностью. Абсолютные значения изобарно-изотермических потенциалов для пирита и халькопирита повышаются с увеличением температуры и реакции имеют наибольшую вероятность при более высоких температурах. Термодинамическая вероятность протекания этих реакций при комнатной температуре практически равна нулю.

В процессе сульфатизации свинцово-цинковых промпродуктов при оптимальной температуре (523-543 К) серная кислота, как показывает термодинамический анализ, в первую очередь, будет взаимодействовать с сульфидом свинца, цинка, а затем с пиритом и халькопиритом.

Рис. 19. Изменение
изобарно-изотермических потенциалов
исследуемых систем в зависимости
от температуры:



Окисление сероводорода и элементной серы протекает очень активно с повышением температуры, однако, реакция окисления серы начинается лишь в интервале 423-473 К, когда окислительный потенциал серной кислоты возрастает до +1,065 В /166/.

Вероятность реакции взаимодействия сероводорода с двуоксидом серы понижается с увеличением температуры. Следовательно, для предлагаемого процесса наиболее возможной в газовой фазе будет реакция окисления сероводорода серной кислотой.

3. Исследование процесса сульфатизации термическим методом анализа

Исследования сульфатизации сульфидных минералов концентрированной серной кислотой проводили с помощью термического метода анализа на венгерском дериватографе системы Е. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдей в окислительной (воздух) и инертной (аргон) средах, в интервале 20-500 °С. Скорость движения газов в зоне реакции - 1,0 дм³/мин.

Образцы готовили в виде гранул путем смешения порошка сульфидов с серной кислотой ($d=1,83 \text{ г/см}^3$) по стехиометрии с добавлением инертного наполнителя SiO₂. Масса гранулы в среднем составляла 0,5-0,6 г. Скорость нагрева образца в печи изменялась от 2,5 до 20 град/мин.

Известно, что реакции сульфатизации сульфидов металлов сопровождаются высокими тепловыми эффектами, а, следовательно, большой неизотермичностью. Возникает необходимость исследования скорости химических реакций в неизотермических условиях [208].

Сульфатизация сульфидов металлов протекает по типу твердофазных реакций: $A_{\text{тв}} \rightarrow B_{\text{тв}} + C_{\text{газ}}$. Кинетика подобных реакций описывается различными уравнениями, выведенными на основании конкретного представления о механизме их протекания [18, 182]. Для определения кинетических параметров использовалось интегральное уравнение, описанное в [18, 140] в условиях неизотермического режима нагрева изучаемых образцов по кривым ТГ и ДТГ термического анализа. Оптимальная скорость нагрева печи дериватографа для образцов минералов определялась экспериментально.

Результаты термических исследований взаимодействия галенита, сфалерита, пирита и халькопирита с концентрированной серной кислотой в окислительной среде (воздухе) представлены в табл. 28.

Наибольшее количество температурных эффектов получено в процессе сульфатизации галенита и сфалерита при скорости нагрева печи 5 град/мин, а пирита и халькопирита - при 10 град/мин. Это позволяет отметить температуры начала активного взаимодействия с концентрированной серной кислотой в токе воздуха: для галенита - 60, сфалерита - 82, пирита - 138, халькопирита - 140 °С.

Таблица 28. Результаты исследований процесса сульфатизации природных сульфидных минералов термическим методом

Минерал	Скорость нагрева, град/мин	Эффекты, °С							
		экзотермические				эндотермические			
PbS	2,5	40	220	—	—	—	240	250	
	5,0	60	185	225	265	-	243	280	
	10,0	-	-	240	-	472	-	-	
	20,0	-	115	250	-	-	-	-	
ZnS	2,5	60	-	225	-	-	128	200	245
	5,0	82	180	235	-	-	205	218	265
	10,0	-	100	-	-	-	230	283	300
	20,0	-	100	-	-	-	200	239	282
FeS ₂	2,5	-	-	-	-	-	217	250	-
	5,0	-	-	-	-	484	217	250	-
	10,0	-	138	300	375	420	-	250	-
	20,0	-	160	-	-	500	-	250	300
CuFeS ₂	2,5	-	140	-	-	460	210	217	-
	5,0	73	-	-	-	-	210	217	260
	10,0	-	140	300	359	-	225	259	308
	20,0	-	150	-	-	460	210	217	-

Химические реакции, возможные в процессе сульфатизации сульфидов тяжелых цветных металлов (рис. 19) сопровождаются экзотермическими эффектами [76], процессы дегидратации и разложения H_2SO_4 - эндотермическими эффектами.

По результатам термических исследований отмечено, что возможна селективная сульфатизация сульфидов свинца и цинка, так как термические эффекты образцов галенита и сфалерита с концентрированной серной кислотой находятся в области более низких температур (60-280 °С), а пирита и халькопирита - более высоких (138-420 °С).

Для определения влияния кислорода воздуха на процесс сульфатизации галенита и сфалерита проведены термические исследования на образцах данных минералов с концентрированной серной кислотой в инертной среде (аргоне). Результаты исследований приведены на рис.20, 21.

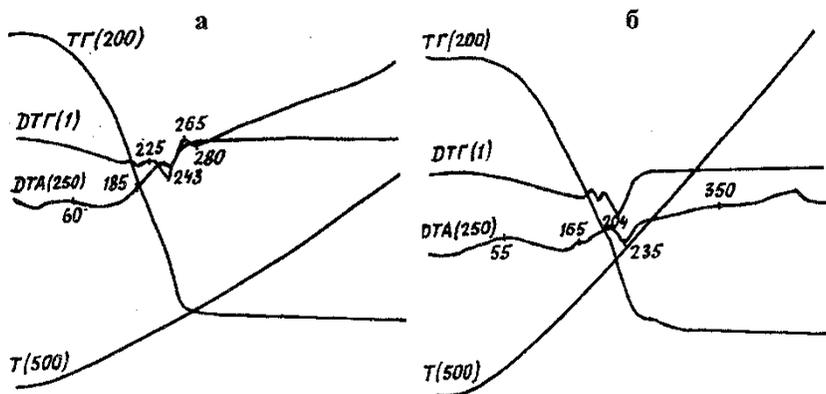


Рис. 20. Кривые нагревания образцов минерала галенита с концентрированной серной кислотой в токе: а - воздуха; б - аргона

О природе превращений в минерале можно до некоторой степени судить по геометрическим формам элементов кривой ДТА [10]. На кривых нагревания образцов минерала галенита с концентрированной серной кислотой (рис. 20, а, б) как в токе воздуха, так и в токе аргона не наблюдается каких-либо изменений, за исключением, незначительных отклонений термических эффектов в токе аргона по температурной оси влево. Следовательно, процесс сульфатообразования в инертной среде протекает в области более низких температур, но с той же активностью, что и в окислительной среде.

На кривых нагревания образцов минерала сфалерита с концентрированной серной кислотой имеются различия в форме эндотермических эффектов. Перегиб на эффекте $(-)\text{205,218}^{\circ}\text{C}$ в токе воздуха (рис. 21, а) указывает на алгебраическое суммирование экзотермических эффектов, соответствующих окислению кислородом воздуха и дегидратации. На термограмме в инертной среде эффекты, обусловленные окислительными процессами с участием кислорода воздуха, не фиксируются (рис. 21, б) [10].

Кривая изменения скорости сульфатизации сфалерита ДТГ в токе воздуха также свидетельствует о более интенсивном развитии процесса сульфатообразования. Таким образом, сульфатизация сфалерита протекает с участием кислорода воздуха.

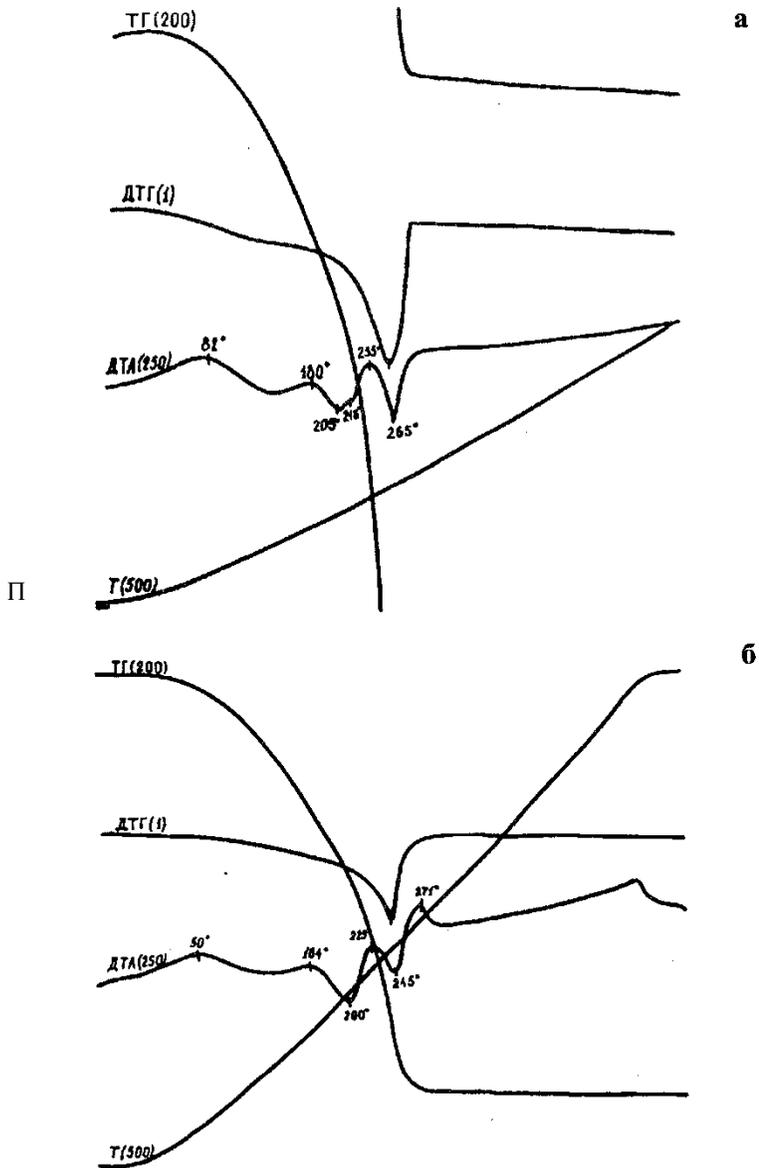


Рис. 21. Кривые нагревания образцов минерала сфалерита с концентрированной серной кислотой а токе: а – воздуха; б – аргона

По ходу кривых ДТГ (температура в самой нижней точке пика) и ТГ (температура в точке, где кривая переходит в линию, параллельную оси абсцисс) можно заметить температуры максимального развития и затухания процесса взаимодействия сульфидов свинца и цинка с концентрированной серной кислотой. Температура максимальной скорости сульфатообразования в токе воздуха для галенита равна 240 °С, сфалерита - 260. Температура затухания для галенита - 280 °С, для сфалерита - 290 °С.

Таким образом, максимальная скорость процесса сульфатообразования по данным термических исследований для галенита и сфалерита находится в пределах температур 250-270 °С, а процесс сульфатизации данных минералов развивается в основном в интервале температур 20 - 280-5-290 °С.

4. Кинетика сульфатообразования в неизотермическом режиме

Расчет кинетических параметров взаимодействия концентрированной серной кислоты с природными сульфидными минералами - энергии активации E и порядка реакции n , проводился с использованием кривых изменения скорости и веса (ДТГ, ТГ) термического анализа по методу Горовица-Метцхера [18, 140]. Эти реакции хорошо описываются уравнением:

$$\frac{dc}{dt} = -Kc^n, \quad (30)$$

где K – константа скорости реакции, описываемая уравнением Аррениуса

$$K = K_0 e^{-\frac{E}{RT}}.$$

При проведении опытов в неизотермических условиях понятие концентрации теряет смысл и более удобно становится пользоваться величиной a , обозначающей долю потери массы вещества к моменту времени t . Температура сама является функцией времени и уравнение (30) будет иметь вид:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{d\alpha}{dt} \cdot \frac{dT}{dt}, \quad (31)$$

При линейной скорости нагрева производная от температуры по времени является величиной постоянной:

$$\frac{dT}{dt} = b, \quad (32)$$

где b – скорость нагрева; град/мин.

Учитывая сказанное выше, уравнение (31) примет вид:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{K_0 e^{-\frac{E}{RT}} (1-\alpha)^n}{b}. \quad (33)$$

Метод Горовица-Метцхера заключается в том, что интегрирование экспоненциальной части уравнения (56) основано на приближении, заключающемся в том, что температуру в точке экстремума кривом ДТГ считают равной температуре максимальной скорости реакции. Интегрирование уравнения (33) проводится при начальных условиях: $t = 0$; $T = T_0$; $\alpha = 0$.

для $n=1$

$$\ln(1-\alpha) = \frac{K_0}{b} \cdot I, \quad (34)$$

для $n \neq 1$

$$\frac{(1-\alpha)^{1-n} - 1}{1-n} = \frac{K_0}{b} \cdot I, \quad (35)$$

где

$$I = \int_0^T e^{-\frac{E}{RT}} dT = \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{RT}} dT. \quad (36)$$

Если выразить степень протекания реакции через массу оставшегося вещества, то для первого порядка реакции получим

$$\ln \frac{W}{W_0} = \frac{K_0}{b} = \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{RT}} dT. \quad (37)$$

На кривой ДТГ существуют температуры максимального развития реакций – T_s , при которых $\frac{W}{W_0} = \frac{1}{e}$. Если обозначить разность между температурами T и T_s через θ , то

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_s + \theta} = \frac{1}{T_s(1 + \frac{\theta}{T_s})}. \quad (38)$$

Если $\frac{\theta}{T_s} \ll 1$, то (38) превращается в $\frac{1}{T} = \frac{1 - \frac{\theta}{T_s}}{T_s}$.

С учетом этой аппроксимации, разлагая интеграл I в ряд Тейлора (в окрестностях точки T_s) и подставляя его значения в (37), получаем:

$$\ln \frac{W}{W_0} - \frac{K_0}{b} \cdot \frac{RT^2}{E} \exp\left[-\frac{E}{RT_s} \left(1 - \frac{\theta}{T_s}\right)\right]. \quad (39)$$

При $T=T_s$, $\theta=0$, $\frac{W}{W_0} = \frac{1}{e}$, $\ln \frac{W}{W_0} = 1$ уравнение (39) превращается в:

$$-1 = \frac{K_0}{B} \frac{RT_s^2}{E} e^{-\frac{E}{RT_s^2}}. \quad (40)$$

Подставив (40) вместо соответствующего выражения в (39), имеем:

$$\ln \frac{W}{W_0} = e^{-\frac{E\theta}{RT_s^2}} \quad \text{или} \quad \ln \ln \frac{W_0 - W_K}{W - W_K} = \frac{E\theta}{RT_s^2}, \quad (41)$$

где W_0 , W_K , W – масса исследуемого вещества начальная, конечная и при температуре T .

Из (41) определяют энергию активации при $n=1$.

Если, $n \neq 1$, применение этих же приемов при интегрировании уравнения (35) дает:

$$\frac{(1-\alpha)^{1-n}}{1-n} = \frac{K_o RT_s^2}{b E} \exp\left[-\frac{E}{RT} \left(1 - \frac{\theta}{T_s}\right)\right].$$

Логарифмирование результата интегрирования приводит к уравнению:

$$\ln[1-(1-\alpha)^{1-n}] = \ln(1-n) + \frac{E\theta}{RT_s^2}. \quad (42)$$

Выражая степень протекания реакции через массы реагирующего вещества, получаем:

$$\ln\left[1 - \left(\frac{W - W_K}{W_o - W_K}\right)^{1-n}\right] = \ln(1-n) + \frac{E\theta}{RT_s^2}. \quad (43)$$

Если $\theta=0$, т.е. скорость химической реакции достигает максимума, то:

$$(1-\alpha) = n^{\frac{1}{1-n}}, \quad (44)$$

где $(1-\alpha)$ – доля массы оставшегося вещества в точке, соответствующей максимальной скорости реакции. Это трансцендентное уравнение, дающее зависимость степени протекания реакции в точке максимума от порядка реакции, решается приближенными методами. Таким образом, все кинетические параметры – E , n , K_o могут быть вычислены на основе уравнений (40), (41), (43), (44).

Если механизм реакции выбран верно, то при построении графической зависимости левой части уравнения (41) $Y_3 = \ln \ln \frac{W_o - W_K}{W - W_K}$ или

$$(42) Y_3 = \ln\left(1 - \frac{W - W_K}{W_o - W_K}\right)^{1-n} \text{ от } \theta, \text{ экспериментальные точки } Y_3 \text{ с небольшо}$$

шой погрешностью укладываются по прямой линии $Y_T = A_1 X$ (для $n=1$)

$$\text{или } Y_T = A_o + A_1 X \text{ (для } n \neq 1), \text{ где } A_1 = \frac{E}{RT_s^2}; A_o = \ln(1-n); x = \theta.$$

Коэффициенты A_0 , A_1 рассчитываются по методу наименьших квадратов. Ошибка аппроксимации экспериментальных значений $Y_{\text{э}}$ с расчетными Y_t определяется как среднеквадратичное отклонение D экспериментальных данных от теоретически рассчитанных:

$$D = \sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{Y_{\text{э}i} - Y_{Ti}}{Y_{\text{э}i}} / N}, \quad (45)$$

С учетом алгоритма расчета кинетических констант по уравнениям (40), (41), (43), (44) была разработана программа расчета кинетических параметров: энергии активации, порядка реакции и логарифма частотного фактора процесса сульфатобразования при 20-280 °С на ЭВМ СМ-4. Полученные данные сведены в табл. 29.

Если рассматривать отдельно процессы сульфатизации сульфидов в интервале температур 20-280 °С в неизотермическом режиме, можно отметить:

PbS в интервале температур 20-200 °С взаимодействует с концентрированной серной кислотой в смешанной диффузионно-кинетической области и определяется закономерностями диффузии и кинетики; в интервале 200-280 °С реакция протекает в кинетической области и лимитируется химической реакцией, скорость которой зависит от температуры и условий, активирующих ее протекание [107].

Таблица 29. Кинетические параметры сульфатизации сульфидов при взаимодействии их с концентрированной серной кислотой

Материал	Температурный интервал, °С	n	E, кДж/моль	lgK	D
PbS	20-155	0,33	39,6	4,09	0,02
	155-200	0,667	21,4	1,32	0,08
	200-280	0,667	57,5	5,17	0,08
ZnS	20-158	0,667	15,0	0,89	0,07
	158-208	0,667	104,0	11,13	0,02
	208-280	0,667	46,6	3,79	0,08
FeS ₂	20-198	0,333	35,2	3,06	0,01
	198-280	0,333	100,0	3,71	0,07
CuFeS ₂	20-162	0,667	37,5	3,89	0,04
	162-224	0,667	34,0	2,73	0,10
	224-280	0,667	62,0	5,51	0,07

ZnS в интервале температур 20-158 °С взаимодействует с концентрированной серной кислотой в диффузионном режиме и зависит от проникновения реагентов к минералу (ZnS), продолжительности сульфатообразования и условий вскрытия поверхности сульфида, в интервале 158-280 °С - в кинетической области и определяется скоростью протекания химической реакции.

FeS₂ и CuFeS₂В интервале температур 20-280 °С взаимодействует с концентрированной серной кислотой, в основном, в диффузионно-кинетическом режиме, а при 280 °С реакция переходит в кинетическую область, что указывает на сложность процесса сульфатообразования для пирита и халькопирита в заданном интервале температур.

Анализ кинетических параметров процесса сульфатообразования в неизотермическом режиме при температурах 20-280 позволил установить интервал температур - 250-270 °С, при которых реакции взаимодействия PbS и ZnS с концентрированной серной кислотой имеют максимальную скорость и протекают в кинетической области.

5. Влияние температуры и продолжительности на сульфатизацию галенита и сфалерита концентрированной серной кислотой

Исследования по влиянию температуры на степень сульфатизации сульфидов свинца и цинка концентрированной серной кислотой проводились на лабораторной установке рис. 22.

В трубчатую вертикальную печь помещалась кварцевая корзинка с гранулой пробы. После термической обработки корзинка с пробой взвешивались на аналитических весах, затем спеченную гранулу выщелачивали водой. При этом в раствор переходили сульфаты цинка, железа, меди, кадмия и ряда других цветных металлов. Сульфаты свинца и серебра из кеков после водного выщелачивания переводились в раствор хлористым кальцием концентрацией 300 г/дм³. Кеки после водного и солевого выщелачивания промывались водой и сушились. Выщелачивание проводилось при 20 °С. Время выщелачивания — 120 минут. Степень сульфатизации рассчитывалась по содержанию металлов в конечных кеках.

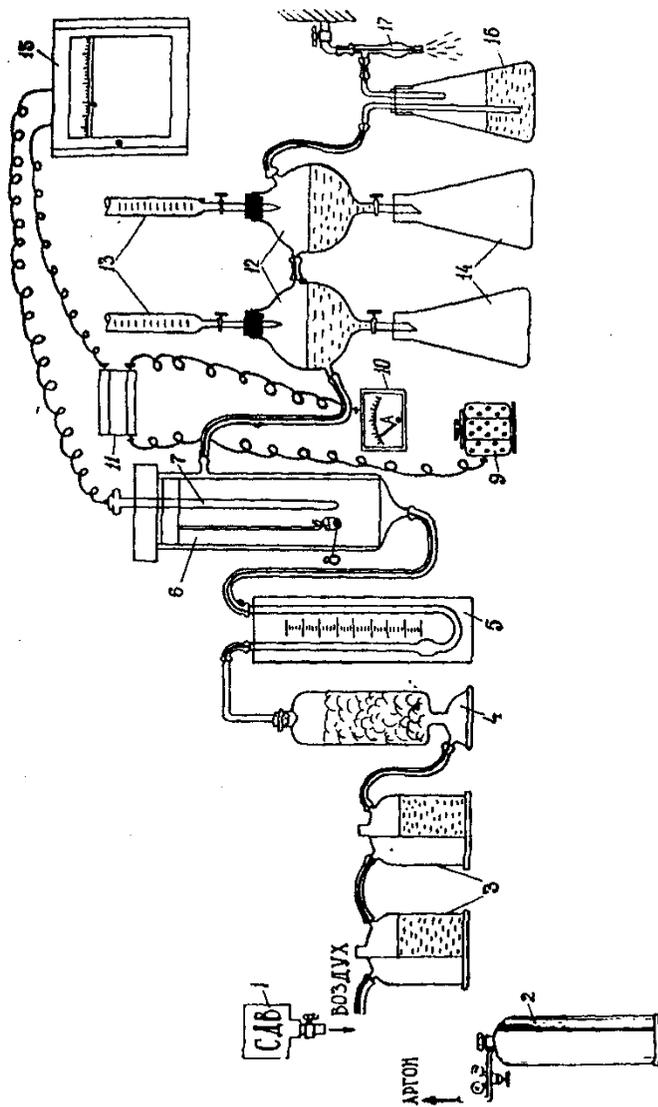


Рис. 22. Лабораторная установка для сульфатизации сульфидов металлов. 1 - стабилизатор давления воздуха (СДВ); 2 - баллон с аргоном; 3 - склянка Тищенко с конц.; 4 - колонка со стеклянной ватой; 5 - реометр; 6 - трубчатая печь; 7 - термомпара ТХА; 8 - кварцевая корзина с гранулой; 9 - ДАПР-1; 10 - амперметр; 11 - автоматический переключатель; 12 - поглотительные склянки; 13 - бюретки с раствором йода; 14 - склянки для сбора обесцвеченного раствора; 15 - поглотительные склянки; 16 - водоструйный насос; 17 - буферная склянка; 17 - водоструйный насос

Сульфатизация осуществлялась в изотермическом режиме в струе воздуха или аргона, при скорости пропускания газов 0,1 дм³/мин, продолжительности - 60 минут, в интервале температур 20-350 °С. Расход серной кислоты ($d=1,83$ г/см³) на образование гранулы (смесь минерала с инертным наполнителем SiO₂) равнялся стехиометрическому количеству, необходимому для полной сульфатизации сульфидов свинца, цинка и окисления сероводорода.

По результатам исследований построены кривые зависимости степени сульфатизации галенита и сфалерита от температуры в среде воздуха и аргона (рис. 23).

Для PbS (галенита) в среде воздуха и аргона на кривых зависимости при температуре 20 °С степень сульфатизации достигает ~ 80 %. При 150-200 °С степень сульфатизации растет, достигает максимального значения 98 % и до 280 °С практически не изменяется. При дальнейшем повышении температуры процесса она резко снижается по причине повышения скорости разложения серной кислоты. Полученные результаты согласуется с кинетикой реакций в исследуемых температурных интервалах (табл. 29).

Кривая зависимости степени сульфатизации для галенита в токе аргона (рис. 39) по форме практически не отличается от кривой зависимости в токе воздуха, так как скорость сульфатизации его в окислительной и инертной среде практически одинаковая в заданном интервале температур (20-350 °С).

Для ZnS (сфалерита) в среде воздуха при повышении температуры сульфатизации до 150-160 °С степень сульфатизации непрерывно растет, а в интервале температур 160-210 °С практически не изменяется. При температуре выше 210 °С степень сульфатизации увеличивается

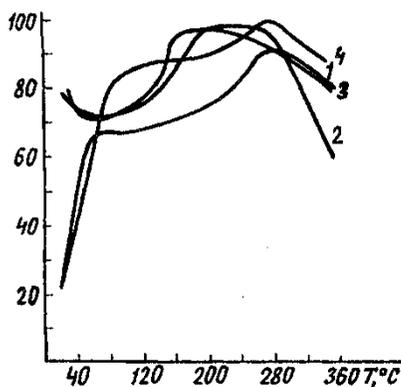


Рис. 23. Зависимость степени сульфатизации галенита 1, 2 и сфалерита 3, 4 от температуры в среде: 1 – аргона; 2 - воздуха

и при 260-270 °С достигает своего максимального значения 97-98 %. Дальнейшее повышение температуры понижает степень сульфатизации по известной причине - высокая скорость разложения серной кислоты. Полученные результаты также согласуются с кинетическими показателями для сфалерита (табл. 29).

Исследования по влиянию температуры на степень сульфатизации сфалерита в среде воздуха и аргона показали, что в окислительной среде последняя значительно выше, чем в инертной, что указывает на участие кислорода воздуха в процессе сульфатизации ZnS. (рис. 23). При температуре 260-270 °С степень сульфатизации сфалерита достигла максимального значения: в среде воздуха - 97-98 %, в инертной - 90 %.

Таким образом, в среде воздуха степень сульфатизации галенита и сфалерита достигает одновременно максимального значения (~98%) при температуре 260-270 °С и в сульфатообразовании для сфалерита участвует кислород воздуха.

На этой же установке были проведены исследования по определению влияния продолжительности процесса сульфатизации на степень вскрытия сульфидных минералов: свинца, цинка и железа (пирита). Опыты проводились при температуре 270 °С в струе воздуха, продолжительности, мин: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60. Спеченные гранулы обрабатывались также по методике выщелачивания сульфатных продуктов.

Результаты исследований приведены на рис. 24.

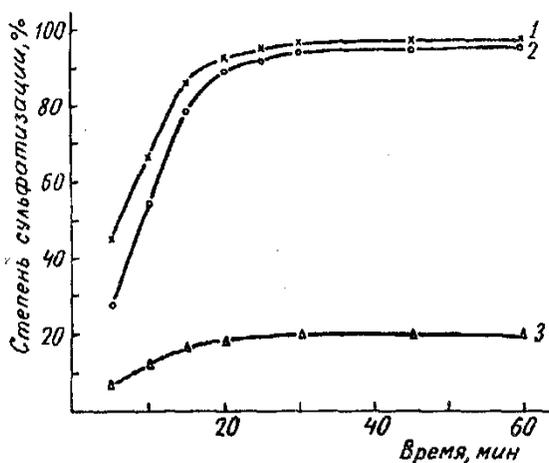


Рис. 24. Зависимость степени сульфатизации сульфидов от τ процесса. $T = 270$ °С. Сульфиды: 1 - PbS; 2 - ZnS; 3 - FeS₂

Сульфатизация галенита и сфалерита при температуре 270 °С протекает за 30-40 минут, достигая степени сульфатизации 96-98 %.

Пирит в течение 30-40 минут сульфатизируется лишь на 15-20 %.

Следовательно, можно предположить, что сульфатизация свинцово-цинковых промпродуктов при оптимальной температуре будет протекать с селективным переводом сульфидов свинца и цинка в легкорастворимые соединения - сульфаты.

6. Состав газовой фазы в процессе сульфатизации галенита и сфалерита концентрированной серной кислотой

Для более полной характеристики сульфатобразования и объяснения кинетики процесса одновременно проводился контроль газовой фазы на сероводород и сернистый газ при проведении предыдущих экспериментов.

Газы на выходе из печи пропускались через две поглотительные склянки, наполненные раствором йода концентрации 0,05 моль (рис. 22). При этом происходило обесцвечивание раствора йода /49/:



Результаты газового анализа процесса сульфатизации галенита и сфалерита в окислительной среде приведены на рис. 25, а, б.

В процессе сульфатизации в газовой фазе происходят следующие процессы:

- для PbS (галенита) при 20-120 °С, для ZnS (сфалерита) - 70-150 °С постепенно снижается концентрация сероводорода;

- для PbS при 150-280 °С и для ZnS при - 225-290 °С происходит резкое снижение концентрации сероводорода и увеличивается содержание диоксида серы в газовой фазе. В результате визуального контроля установлена конденсация элементной серы на стенках стеклянных трубок, сосудов и появление мути в водном растворе йода.

Таким образом, сульфатизация галенита и сфалерита при оптимальной температуре (260-270 °С) протекает с образованием минимального количества H₂S, а выделяющийся газ состоит в основном из SO₂ и элементной серы.

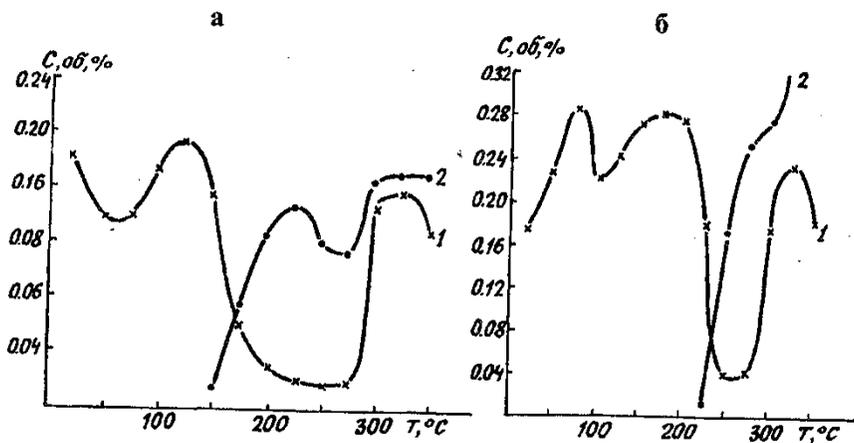


Рис. 25. Состав газовой фазы в процессе сульфатизации галенита а и сфалерита б:
1 - H_2S ; 2 - SO_2

Проведенные исследования процесса сульфатизации в твердой и газовой фазах объясняют в целом природу сульфатообразования сульфидов свинца, цинка и свидетельствуют о разных механизмах их взаимодействия с концентрированной серной кислотой. По данным термического анализа, проведены комплексные физико-химические исследования сульфатообразования.

7. Исследование продуктов сульфатизации рентгеноструктурным, петрографическим и ИК-спектроскопическим методами анализа

Гранулы сульфидов, выдержанные 60 мин в печи дериватографа при температурах экзотермических эффектов (табл. 24), сразу же исследовались рентгенофазовым и микроскопическим методами анализа, отдельные пробы - методом ИК-спектроскопии.

Рентгенофазовый анализ проводился на приборе ДРОН-3 (Со-Ка излучение); микроскопический анализ — на поляризационных микроскопах МИН-8 и МИН-9; ИК-спектроскопический метод анализа производился на спектрофотометре UR-20 (Карл Цейс Йена, ГДР, диапазон частот от 400 до 4000 $см^{-1}$).

Исследование продуктов сульфатизации галенита

Пробы галенита, полученные при температурах экзотермических эффектов (табл. 24) 60 и 185 °С, как показал рентгеноструктурный анализ, состоят из двух фаз PbS и PbSO₄, а при 225 и 265 °С наблюдается практически полная сульфатизация галенита (рис. 26, кривые б-г). Для сравнения приведена дифрактограмма исходной пробы галенита (рис. 26, кривая а).

Микроскопически изучены продукты сульфатизации галенита с концентрированной серной кислотой и получены следующие результаты: при 60 °С - сульфида свинца ~ 30-35 %, присутствует S⁰; при 185 °С — исходного осталось лишь 8-10 %, основу же пробы составляет тончайшая бесцветная фаза PbSO₄; при 225 °С - галенита лишь 1-2 %, а при 265 °С его стало еще меньше.

На рис. 27 приведены снимки исходного минерала галенита и продукта его сульфатизации при 60 °С.

При других температурах экзотермических эффектов фотографирование исследуемых образцов не проводилось ввиду растрескивания и разрушения минеральных индивидов.

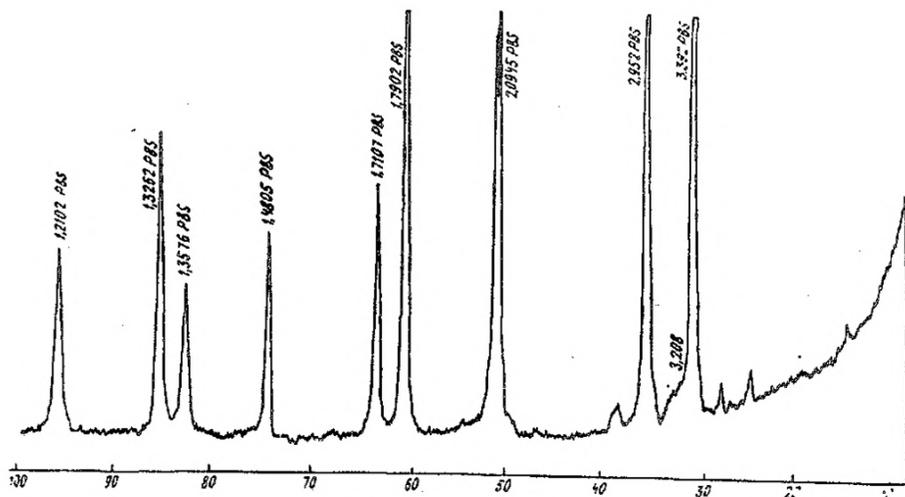
Исследование продуктов сульфатизации сфалерита

Взаимодействие сфалерита с концентрированной серной кислотой исследовалось при температурах экзотермических эффектов (табл. 24): 82, 180 и 235 °С, а также при 250 и 270 °С для более полного раскрытия фазовых превращений в процессе сульфатообразования.

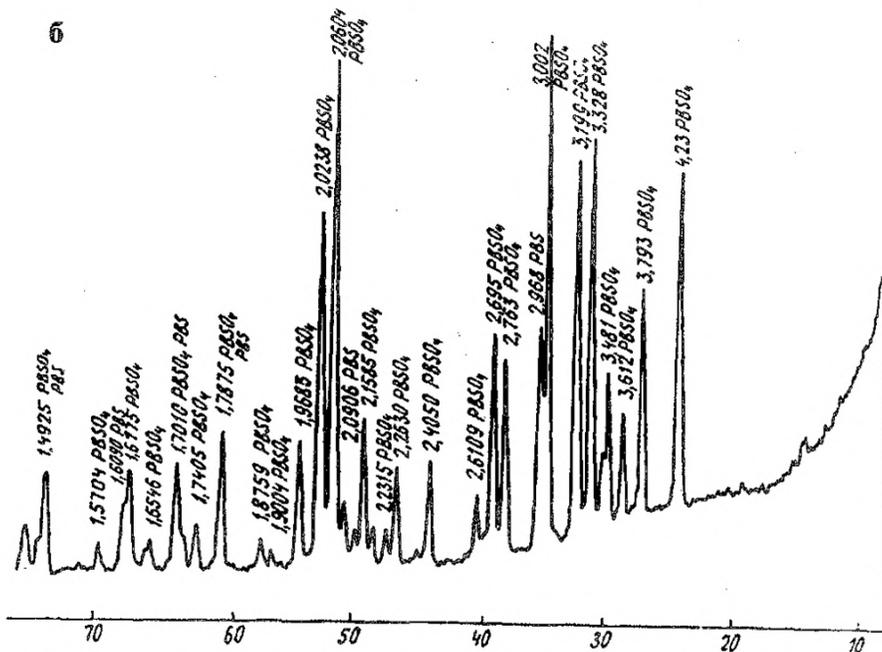
На рис. 28 представлены дифрактограммы исходного сфалерита и его проб, обработанных H₂SO₄ юн при нагревании. При 82 °С зафиксирована основная фаза ZnS и незначительные количества ZnSO₄H₂O; при 180 °С преобладает ZnSO₄H₂O, имеется ZnS и ZnSO₄; при 235 °С - значительные количества ZnSO₄ · H₂O, ZnSO₄ и ZnS; при 250 - преобладает ZnSO₄, по-прежнему присутствует ZnS, появилась новая фаза - ZnSO₄·4H₂O /96/, содержание которой невелико; при 270 °С - продукт сульфатизации полностью состоит из ZnSO₄, имеются следы ZnS, ZnSO₄·H₂O и ZnSO₄·4H₂O.

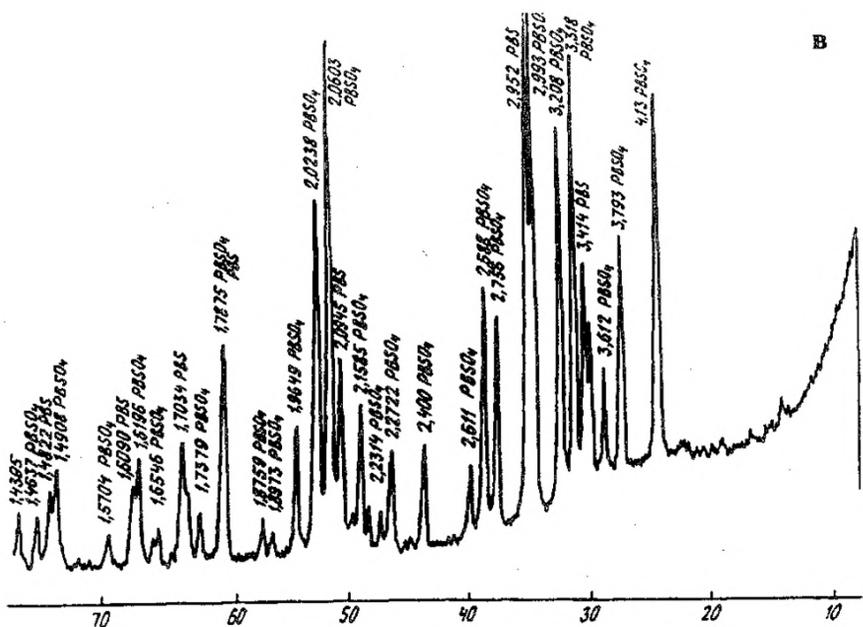
Рис. 29 дает возможность проследить процесс сульфатообразования сфалерита с концентрированной серной кислотой при нагревании.

а

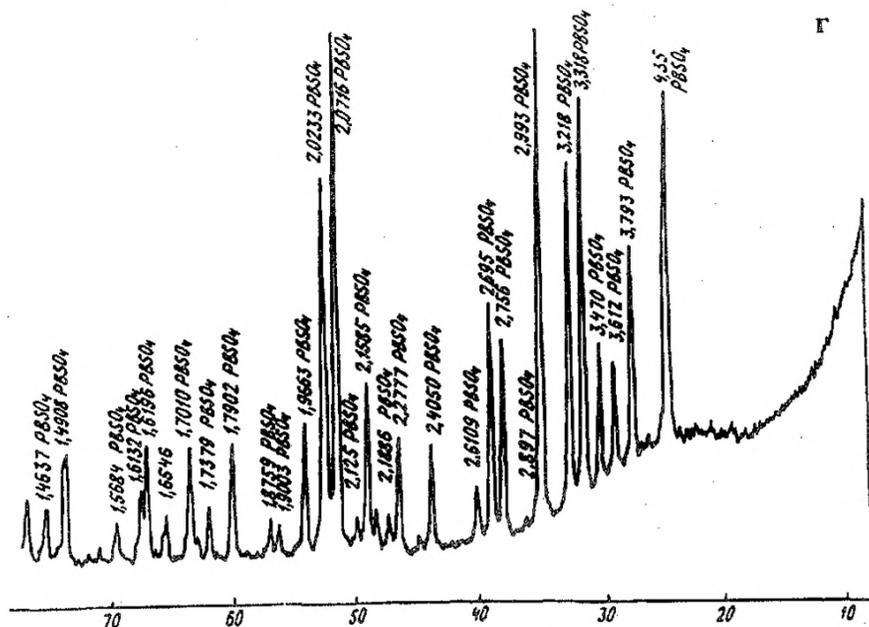


б





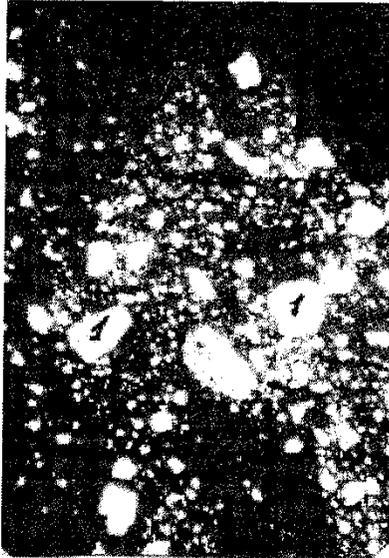
B



Г

б-г - смешанных с H_2SO_4 при нагревании, °C: б - 60; в - 225; г - 265

а



б



Рис. 27. а - исходный PbS (1); 2 - цементирующая масса; 3 - поры;
б - галенит (белое), обработанный $H_2SO_{4\text{конц}}$ при $60^\circ C$;
темно-серое – новообразования вокруг галенита. Ув. 210

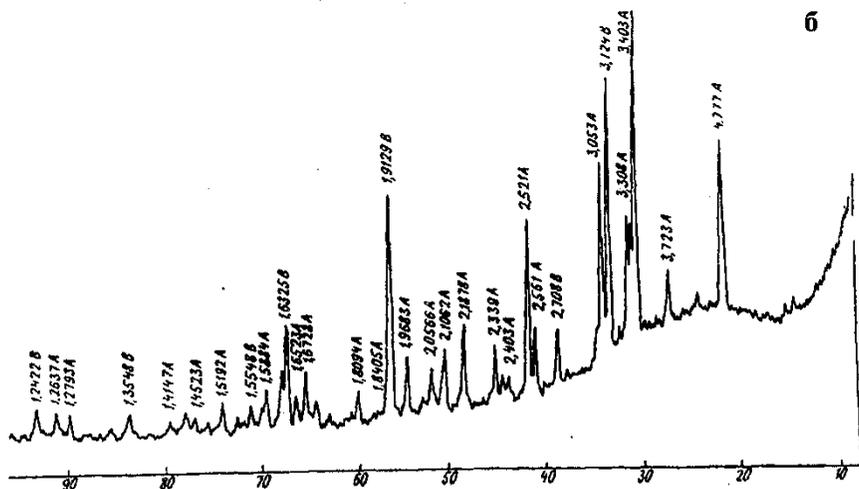
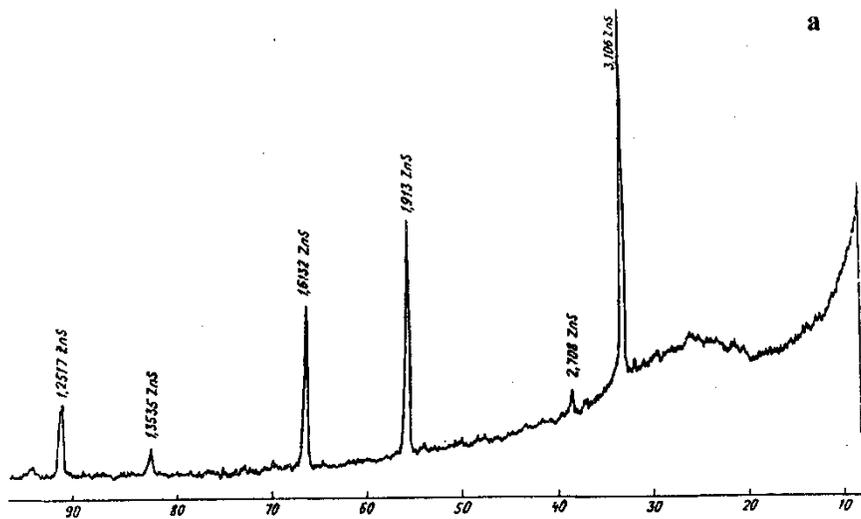


Рис. 28. Дифрактограммы образцов сфаленита:
 а - исходного; б-г - смешанных с H_2SO_4 конц., °С: б - 80; в - 235; г - 270.
 Фазы: А - $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; В - ZnS ; С - $\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

а



б

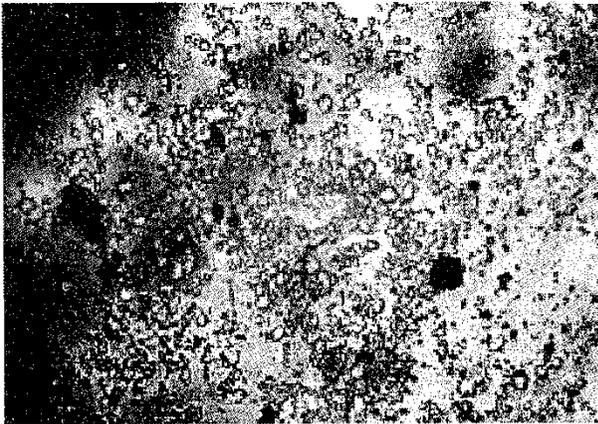


Рис. 29. а: 1 - исходный сфалерит; 2 - цемент;
б-г - ZnS, обработанный $H_2SO_{4\text{конц.}}$ при нагревании, °С: б - 80; в - 180; г - 250.
а, в, г - свет отраженный; б - проходящий. б - идиоморфные кристаллы ZnS -
черное; мелкие прозрачные кристаллы - $ZnSO_4 \cdot H_2O$. в, г - белое - реликты ZnS,
черное - новообразования. Ув.: а - 340; б - 400; в - 130; г - 200

В



Г



Рис. 29. а: 1 - исходный сфалерит; 2 - цемент;
б-г - ZnS, обработанный $H_2SO_{4\text{конц}}$ при нагревании, °С: б - 80; в - 180; г - 250.
а, в, г - свет отраженный; б - проходящий. б - идиоморфные кристаллы ZnS -
черное; мелкие прозрачные кристаллы - $ZnSO_4 \cdot H_2O$. в, г - белое - реликты ZnS,
черное - новообразования. Ув.: а - 340; б - 400; в - 130; г - 200

При 80 °С (рис. 29, б) в продукте сульфатизации ZnS имеются мелкие, идиоморфные кристаллы сфалерита, фазы $ZnSo_4 \cdot H_2O$ и S^0 .

Продукты сульфатизации при 180 °С представлены на снимке (рис. 29, в). Сульфида здесь заметно меньше, чем при 80 °С. В массе исследуемого материала много реликтовых структур, которые представлены фазами $ZnSo_4 \cdot H_2O$ и $ZnSo_4$.

На рис. 29, г приведен снимок продукта сульфатизации ZnS при 250 °С, на котором видна новая фаза промежуточного состава сульфид - в кайме из сульфата. Она еще кристаллически не сформирована, а вокруг нее образовалась третья фаза - тончайшие мелкозернистые, бесцветные и прозрачные оторочки, вокруг неизмененных зерен ZnS - $ZnSo_4$, $ZnSo_4 \cdot 4H_2O$.

Исследование продуктов сульфатизации пирита

На рис. 30, а представлена дифрактограмма исходного пирита для сравнения с пробами, обработанными серной кислотой.

Проведены рентгенографические исследования продуктов сульфатизации пирита концентрированной серной кислотой при температурах экзотермических эффектов (табл. 24): 138, 300, 375, 420 °С. При 138 °С установлено, что основная фаза пробы - пирит, а также появился окисульфат железа типа - $Fe_4S_5O_{21}$ (рис. 30, б).

При других температурах экзотермических эффектов были обнаружены пирит и окисульфаты типа: $[3 - Fe_4S_5O_{21}]$; $Fe_6S_8O_{33}$; $Fe_{12}S_{11}O_{51}$ или иначе $nFe_2O_3 \cdot mSo_3$ (рис. 30, в - д) /97/. Рентгенографически эти соединения достаточно сходны между собой, представляют неустойчивые новообразования, т.е. служат промежуточной фазой окисления пирита.

Промежуточное состояние окисульфатов было подтверждено после того, как пробы, обработанные концентрированной серной кислотой при различных температурах, прошли естественный процесс охлаждения и повторно были проанализированы на приборе ДРОН-3, Со-Ка излучение. Оказалось, что все они содержат остатки пирита и сульфаты железа (II) и (III) (рис. 30, е).

На рис. 31 приведены ИК-спектры пробы пирита, обработанной концентрированной серной кислотой при 300 °С и прошедшей процесс естественного охлаждения ("старения"). Полосы поглощения на

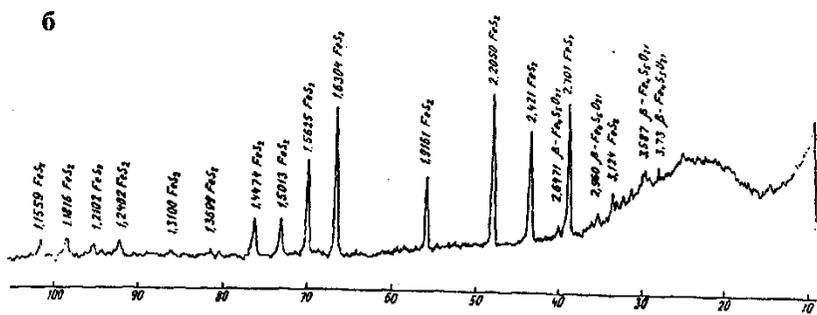
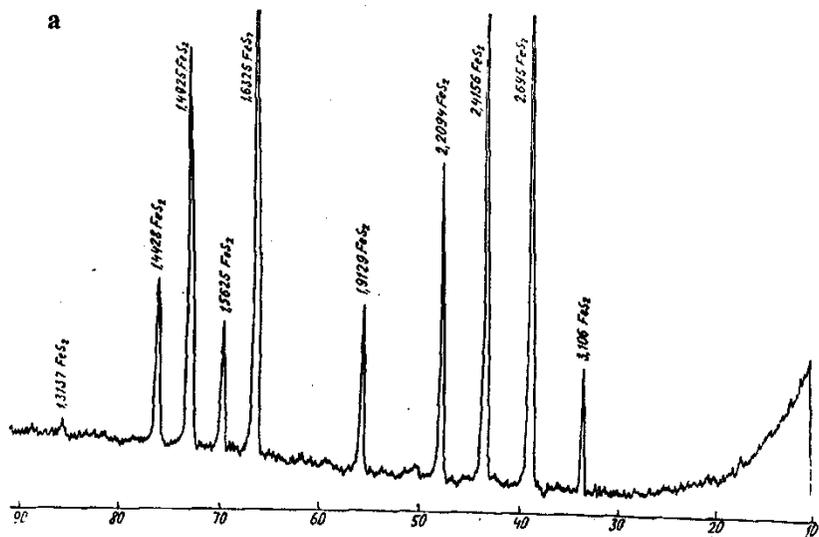


Рис. 30. Дифрактограммы: а - исходного FeS_2 ; б-е, обработанных H_2SO_4 конц. при нагревании, °С: б - 180; в, е - 300; г - 375; д - 420; е - после процесса "старения"

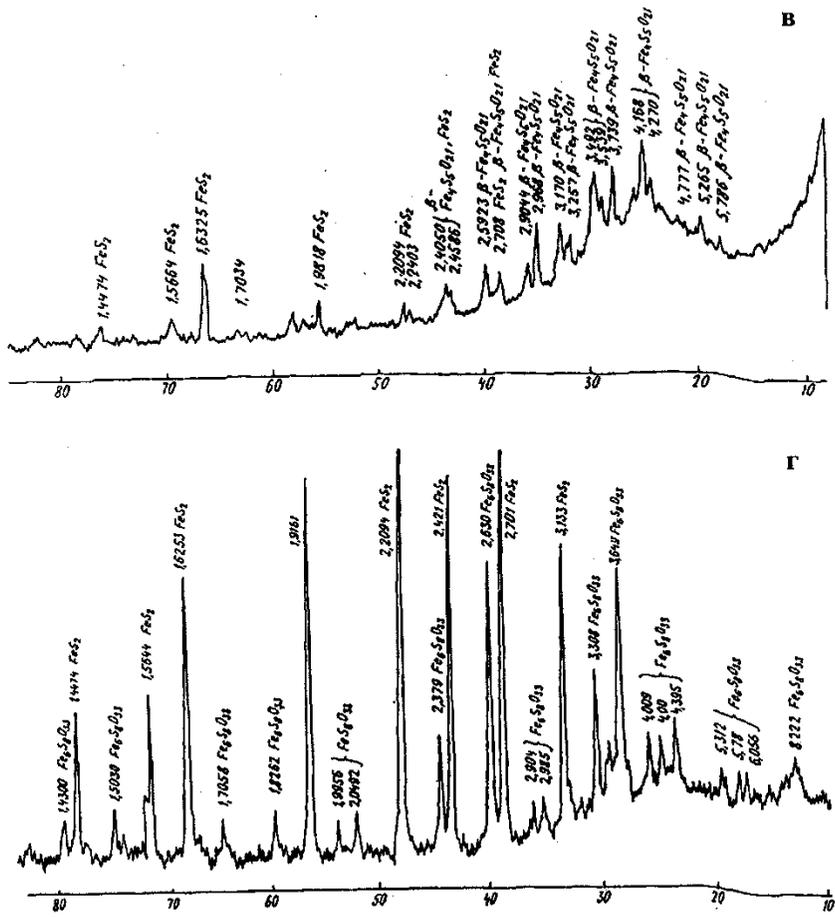


Рис. 30. Дифрактограммы: а - исходного FeS₂; б-е, обработанных H₂SO₄ при нагревании, °С: б - 180; в, е - 300; г - 375; д - 420; е - после процесса "старения"^{40мин.}

Д

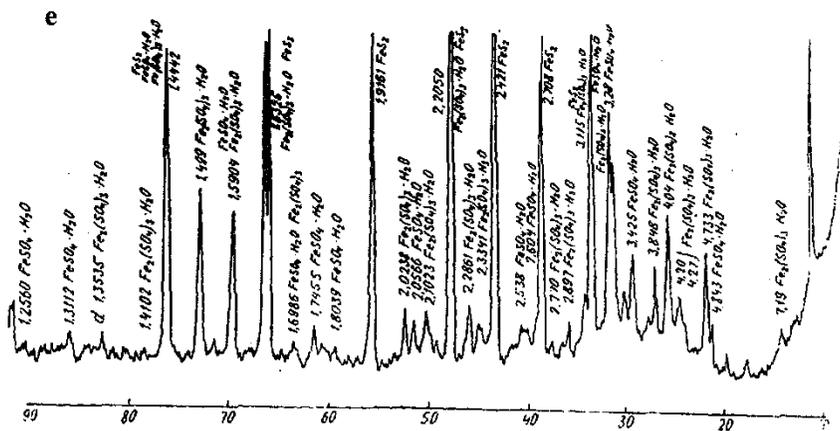
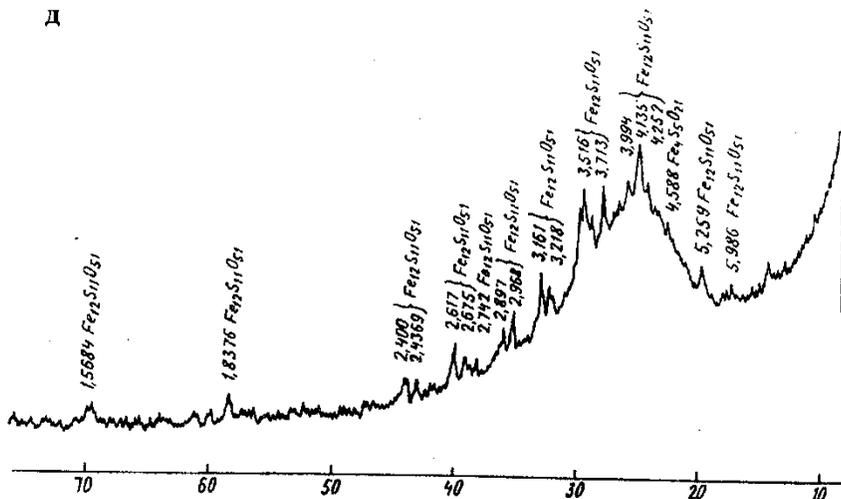


Рис. 30. Дифрактограммы: а - исходного FeS_2 ; б-е, обработанных H_2SO_4 _{конц.} при нагревании, °С: б - 180; в, е - 300; г - 375; д - 420; е - после процесса "старения"

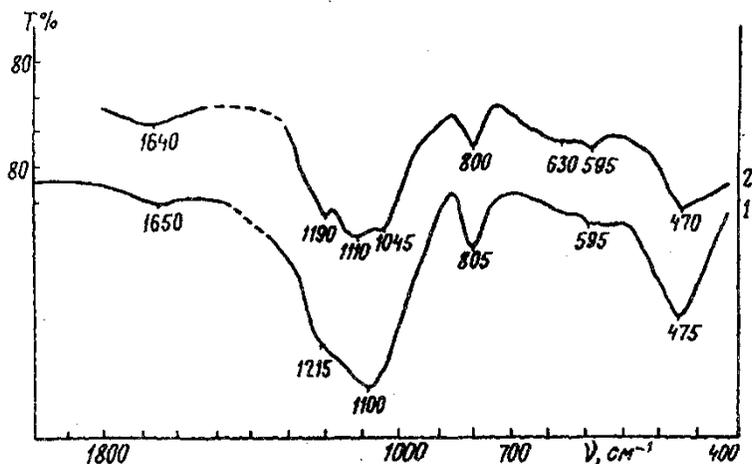


Рис. 31. ИК-спектры образца пирита с концентрированной серной кислотой после процесса "старения". Температура сульфатизации 300 °С.
1 - ИК-спектр образца; 2 - компенсационный ИК-спектр (проба/SiO₂)

компенсационном ИК-спектре проба/SiO₂ 630 см⁻¹ и 1110 см⁻¹ свидетельствуют о наличии сульфатов Fe(II): 535 см⁻¹, 1045 см⁻¹, 1110 см⁻¹, 1190 см⁻¹ - сульфатов Fe (III). Полосы поглощения 470 см⁻¹, 800 см⁻¹ характерны для SiO₂, а 1640 см⁻¹ - для кристаллогидратной воды /98/.

Микроскопическим анализом тех же продуктов сульфатизации пирита установлено, что основная фаза - пирит, изменяющийся в процессе взаимодействия с концентрированной серной кислотой. Природу новообразований данным видом анализа не удалось из-за сложности процесса перехода сульфида в сульфат. Однако в отдельных пробах был зафиксирован гематит (Fe₂O₃), который является составной частью оксисульфатов (n Fe₂O₃), обнаруженных рентгеноструктурным анализом.

На рис. 32 приведены микрофотографии образцов исходного пирита и обработанного концентрированной серной кислотой при 133 и 420 °С, которые являются наиболее наглядными для характеристики процесса сульфатообразования исследуемых образцов данного сульфида. На них хорошо прослеживаются химические преобразования исходного пирита в ходе исследований.

a



б



B





Рис. 32. а: 1 - исходный FeS_2 ; 2 - цемент; б-г – FeS_2 , обработанный H_2SO_4 конц. при нагревании, °С: б - 138; в, г - 420. а, в, г - свет отраженный; б - проходящий.
 б – черное - пирит, светлое - новообразования.
 в, г. – реликты пирита с каймой из гематита

Исследование продуктов сульфатизации халькопирита

Рентгеноструктурным анализом продуктов сульфатизации исходного халькопирита (рис. 33, а) концентрированной серной кислотой при 140 °С (табл. 24) была обнаружена основная фаза - халькопирит, имеется фаза $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и CuSO_4 (рис. 33, б).

Продукт сульфатизации халькопирита при 140 °С под микроскопом представляет собой сильно коррозированные реликтовые зерна халькопирита в массе рыхлого материала, природу которого данным видом анализа полностью не удалось установить. Выявлены образовавшиеся фазы $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и CuSO_4 (рис. 34).

При 250 °С, как и в предыдущей пробе, фиксируется достаточно много халькопирита, присутствует FeSO_4 , CuSO_4 , $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и тено- рит - SiO (рис. 33, в). При 300 °С в пробе имеется халькопирит, появилось соединение типа р - $\text{Fe}_4\text{S}_5\text{O}_{21}$, CuSO_4 (рис. 33, г). После обработки пробы при 359 °С в продуктах сульфатизации появились фазы FeSO_4 и Sp_{30}_4 (рис. 33, д).

При 250 °С халькопирит представляет собой еще более коррозированный продукт в массе замещающей его фазы, повторяющей

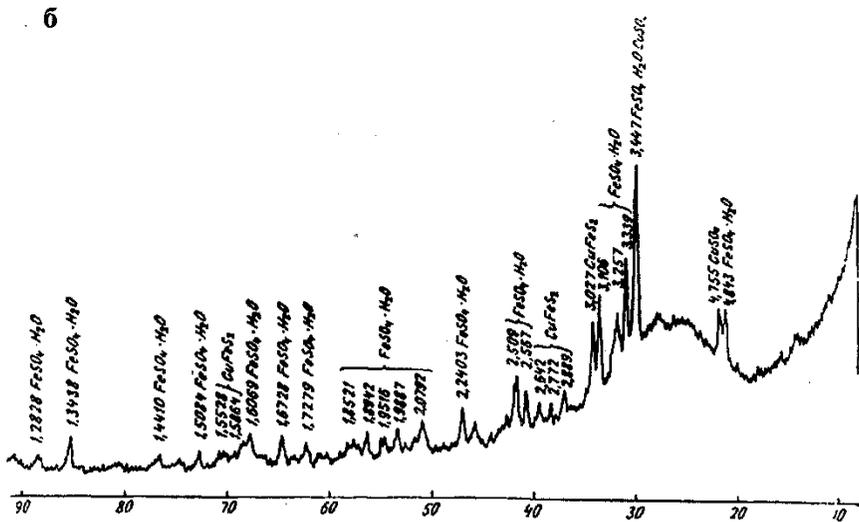
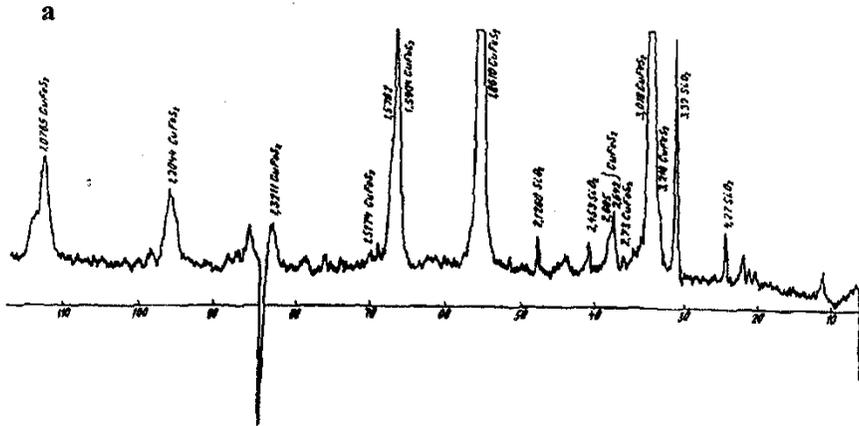


Рис. 33. Дифрактограммы халькопирита: а - исходного; б-д, обработанных H_2SO_4 при нагревании, °С: б - 140; в - 250; г - 300; д - 359

Д

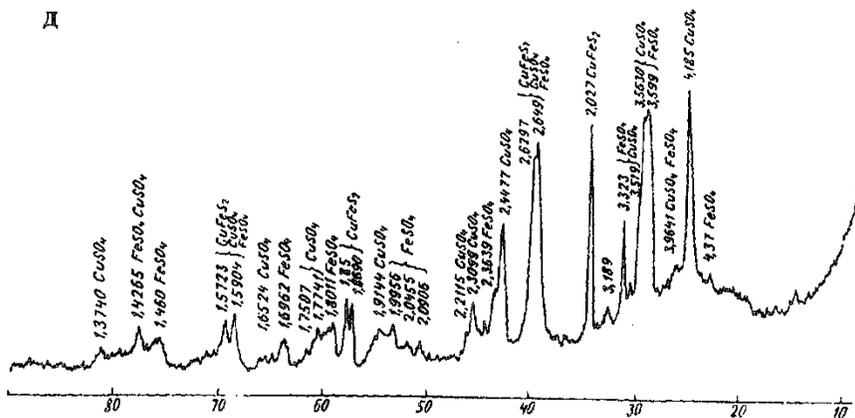


Рис. 33. Дифрактограммы халькопирита: а - исходного; б-д, обработанных $H_2SO_{4\text{конц}}$ при нагревании, °С: б - 140; в - 250; г - 300; д - 359

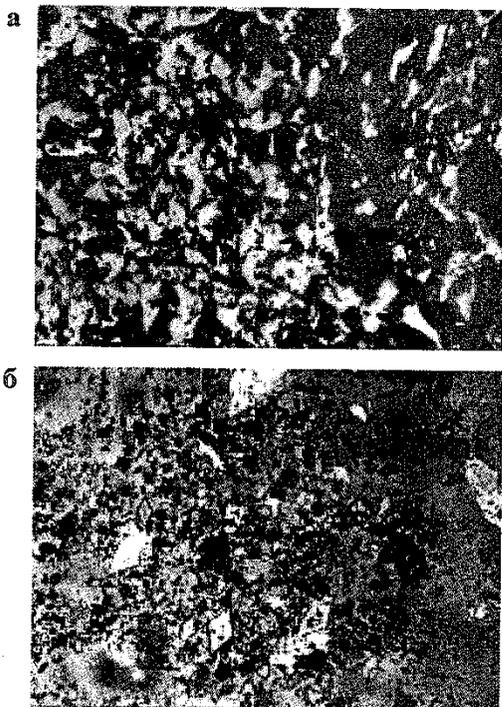


Рис. 34. а - исходный $CuFeS_2$.
1 - халькопирит; 2 - поры.
Свет отраженный, Ув. 210.
б - $CuFeS_2$, обработанный
 $H_2SO_{4\text{конц}}$ при 140 °С.
Черные - $CuFeS_2$; прозрачные
ромбические кристаллы -
сульфаты Fe и Cu.
Свет проходящий, ув. 400

первоначальные формы исходного сульфида. В этих новообразованиях призматические и неправильной формы зерна серого цвета с отражательной способностью меньше сфалерите вой - это тенорит SiO . Кроме того, выявлены вкрапления FeSo_4 и CuSo_4 .

При 359°C в пробе под микроскопом зафиксированы основные фазы FeSo_4 и CuSo_4 .

8. Исследование продуктов сульфатизации пирита и халькопирита методом мессбауэровской спектроскопии

Сульфатообразование пирита и халькопирита при взаимодействии с концентрированной серной кислотой дополнительно было изучено методом мессбауэровской спектроскопии, который позволил решить вопросы количественного фазового анализа железосодержащих составляющих по интенсивности спектров и их площадям, которые характеризуют концентрации соответствующих фаз. При этом точность измерения достаточно высока. Результаты исследований на образцах халькопирита с концентрированной серной кислотой приведены на рис. 35.

Исходный халькопирит характеризуется обычным зеемановским сверхтонким распределением из шести компонент с эффективным магнитным полем 360 кЭ , соответствующих антиферромагнитному состоянию Fe(II) . Мессбауэровские параметры сульфида $8E_{\text{I}}$, AE_{Q} и $H_{\text{эф}}$ полностью совпадают с литературными данными /5/.

Воздействие реакционной среды, которой является концентрированная серная кислота, приводит к возникновению новых состояний поверхностных слоев в халькопирите. Спектры поглощения, полученные с помощью ГРС при 30°C показывают на фоне исходного сульфида образование сульфата двухвалентного железа в количестве $5,4\%$. При 80°C наблюдается уширение спектра исследуемого образца халькопирита с концентрированной серной кислотой на фоне исходного халькопирита, что убедительно свидетельствует об увеличении процентного содержания FeSo_4 . Увеличение температуры до 200°C приводит к росту количества сульфата Fe(II) до 38 , а до 350°C - $81,3\%$.

При повышении температуры до 500°C спектральные характеристики продуктов взаимодействия халькопирита с концентрированной серной кислотой отличаются от предыдущих тем, что в них полностью

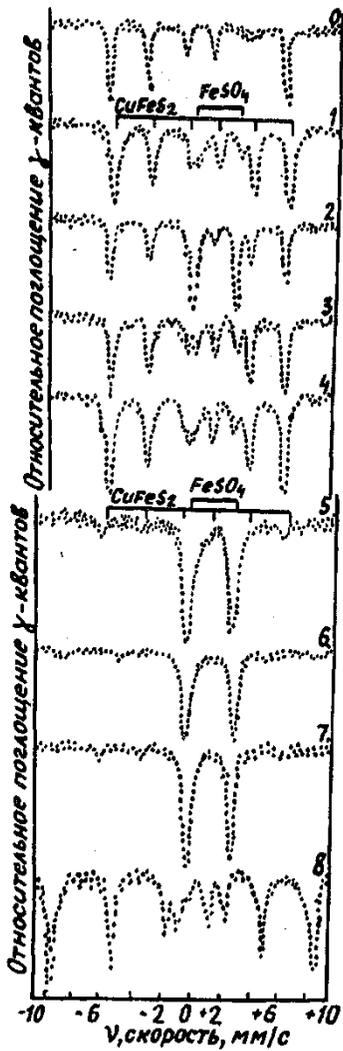


Рис. 35. Мессбауэровские спектры поглощения CuFeS_2 : 0 - исходного; 1-8 - $\text{CuFeS}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ соответственно при T , °C: 30, 50, 80, 150, 200, 300, 350, 500

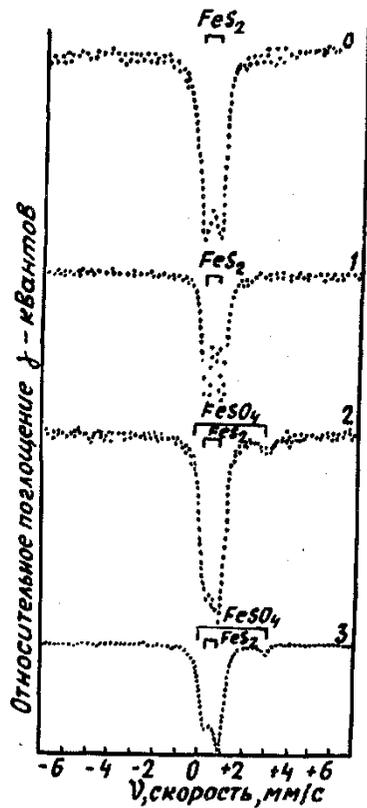


Рис. 36. Мессбауэровские спектры поглощения FeS_2 : 0 - исходного; 1-3 - $\text{FeS}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ соответственно при T , °C: 30, 100, 200

исчезает фаза халькопирита, а образуются окисные формы железа (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 и имеется остаточное количество FeSO_4).

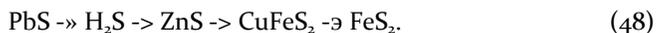
Продукты взаимодействия пирита с концентрированной серной кислотой также были исследованы методом мессбауэровской спектроскопии при 30, 100, 200 °С, так как термодинамический анализ систем: $\text{FeS}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ и $\text{CuFeS}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$, по причине близких абсолютных значений изобарно-изотермических потенциалов, не позволил определить реакцию способность данных минералов по отношению к концентрированной серной кислоте. Полученные спектры приведены на рис. 3б.

Исходный пирит характеризуется мессбауэровскими параметрами, типичными для низкоспиновых соединений, находящихся в состоянии окисления железа Fe^{2+} , с искаженной октаэдрической координацией.

В задачу исследований входило определение и сравнение устойчивости структуры пирита по сравнению с халькопиритом в процессе сульфатизации сульфидов по методике "in situ".

При 30 °С изменений в мессбауэровских параметрах не происходит, полученный спектр идентичен исходному пириту. Повышение температуры до 100 °С вызывает перераспределение электронной плотности, линии поглощения заметно уширяются, что характерно для образования соединения FeSO_4 , содержание которого на фоне FeS_2 составляет 6,21 %. Дальнейший рост температуры до 200 °С ведет к накоплению формы FeSO_4 до 9 %, что в сравнении с халькопиритом при этой температуре составляет весьма малую величину. Проведенные исследования показали, что халькопирит является наиболее реакционно-способным в исследуемых системах с концентрированной серной кислотой по сравнению с пиритом.

На основании термодинамического анализа и проведенных физико-химических исследований построен ряд сульфидов по убыванию их реакционной способности по отношению к концентрированной серной кислоте:

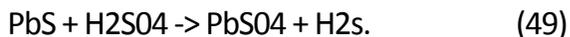


9. Механизм сульфатообразования при взаимодействии сульфидов свинца и цинка с концентрированной серной кислотой в неизотермическом режиме

Результаты проведенного термодинамического анализа возможных реакций сульфатизации, изучение кинетики взаимодействия сульфидов свинца и цинка с концентрированной серной кислотой и комплексные физико-химические исследования продуктов сульфатизации сульфидов тяжелых цветных металлов и железа позволили нам представить механизм сульфатообразования для галенита и сфалерита в неизотермическом режиме в среде воздуха.

Механизм сульфатизации галенита (PbS)

Установлено, что сульфатообразование при взаимодействии сульфида свинца с концентрированной серной кислотой протекает по смешанному механизму. Уже при комнатной температуре наблюдается активное образование сульфата свинца (степень сульфатизации - 80 %, рис. 23, кривая 1) без участия кислорода воздуха в данном процессе. Как видно из рис. 25, сульфатизация галенита концентрированной серной кислотой сопровождается выделением в газовую фазу сероводорода, что свидетельствует о протекании реакции взаимодействия сульфида свинца с серной кислотой по механизму замещения:



Процесс сульфатизации галенита сопровождается выделением сероводорода до 150 °С. Выше этой температуры он характеризуется резким снижением концентрации последнего, ростом содержания SO_2 в газовой фазе, а также активной конденсацией элементарной серы на стенках стеклянных трубок и сосуда, что указывает на включение нового механизма в процесс сульфатизации. С повышением температуры увеличивается скорость разложения концентрированной серной кислоты по следующей схеме /209/:



Образующийся атомарный кислород является прекрасным окислителем сульфидов и H_2S .

Следовательно, наряду с реакцией замещения взаимодействие галенита с H_2SO_4 , вероятно, протекает по окислительно-восстановительному механизму /54, 83, 105, 123, 150, 152, 169, 170, 180, 224/, через образование сорбционного комплекса, окисульфатов и конечного продукта - сульфата свинца.

До 120 °С скорость сульфатообразования снижается (степень сульфатизации ~ 70 %) (рис. 23, кривая 2), что объясняется, согласно термодинамике, протеканием реакций окисления сероводорода концентрированной серной кислотой и одновременно взаимодействием его с SO_2 (продуктом окисления сероводорода и разложения горячей концентрированной серной кислоты) с выделением элементарной серы (см. гл. 6, раздел 2). Элементарная сера образует на поверхности сульфида плотную пленку, создает диффузионное препятствие реагенту (значение $E=39,6$ кДж/моль, табл. 25), тормозя процесс сульфатизации.

В интервале 120-200 °С скорость сульфатообразования растет и вместе с ней увеличивается степень сульфатизации галенита до 98 %. Известно /166/, что в этом интервале температур окислительный потенциал концентрированной серной кислоты достигает +1,065 В, при котором возможна реакция окисления элементарной серы. Вследствие этого происходит освобождение поверхности сульфида свинца, наблюдается увеличение скорости и степени сульфатизации. При этом происходит переход реакций сульфатизации из диффузионной области в кинетическую ($E=57,5$ кДж/моль).

В интервале 200-280 °С степень сульфатизации галенита не изменяется и имеет максимальное значение 98 % - область наивысшей скорости сульфатообразования, которая характеризуется резким снижением концентрации сероводорода в газовой фазе до минимального значения и увеличением концентрации SO_2 и S^0 .

При температурах выше 280 °С происходит снижение степени сульфатизации галенита за счет того, что скорость разложения концентрированной серной кислоты становится выше скорости окисления сульфида и сероводорода, о чем свидетельствует рост концентрации SO_2 и появление H_2S в газовой фазе (рис. 25).

Механизм сульфатизации сфалерита (ZnS)

Процесс сульфатообразования при взаимодействии сфалерита с концентрированной серной кислотой протекает в более сложных условиях. Скорость сульфатизации сульфида цинка, в отличие от сульфида свинца, растет постепенно с повышением температуры и с участием в процессе кислорода воздуха (рис. 23). На рис. 25 видно, что до 225 °С реакция взаимодействия сфалерита с H_2SO_4 протекает с выделением в

газовую фазу H_2S по механизму замещения:



Выше 225°C сульфатообразование сфалерита характеризуется резким снижением концентрации сероводорода и повышением содержания SO_2 в газовой фазе. Кроме того фиксируется активная конденсация элементарной серы на стенках стеклянных трубок и сосуда. Это также, как и в случае с галенитом, указывает на включение окислительно-восстановительного механизма в процесс сульфатизации по той же схеме, описанной выше и известной в литературе. Более позднее включение нового механизма для сфалерита (225°C) объясняется сложностью процесса сульфатообразования.

При 70°C степень сульфатизации сфалерита концентрированной серной кислотой достигает 82% и до 160°C изменяется незначительно. В этом интервале температур реакции сульфатизации протекают в диффузионном режиме ($E=15,0$ кДж/моль) вследствие окисления сероводорода и его взаимодействия с SO_2 (продукт окисления H_2S и разложение горячей концентрированной серной кислоты) с образованием элементарной серы, препятствующей доступу реагента к сульфиду. Кроме того, при этих температурах происходит образование гидратированного сульфата цинка ($\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), который обладает цементирующим свойством и, образуя плотную пленку вокруг сульфида, также тормозит процесс сульфатообразования до 225°C , несмотря на то, что в этом интервале температур при достижении окислительного потенциала концентрированной серной кислоты $+1,065$ В начинается процесс окисления элементарной серы. Одновременно развитию процесса сульфатизации сульфида цинка препятствует и процесс дегидратации. Высокое значение энергии активации ($E=104,0$ кДж/моль) при $158\text{--}208^\circ\text{C}$ можно отнести к активному участию кислорода воздуха в окислительном процессе сфалерита.

После включения окислительно-восстановительного механизма при температурах выше 225°C скорость сульфатизации сфалерита растет и при 270°C процесс достигает максимального значения степени сульфатизации ($97\text{--}98\%$).

В интервале $250\text{--}290^\circ\text{C}$ (рис. 25) концентрация сероводорода имеет минимальное значение, а процесс сульфатизации протекает в основном с выделением в газовую фазу SO_2 и S^0 . Эта область также имеет максимальную скорость сульфатообразования для сфалерита при взаимодействии с концентрированной серной кислотой, которое протекает в кинетической области ($E=46,6$ кДж/моль). При температурах

выше 290 °С происходит снижение степени сульфатизации сфалерита, что связано с ростом скорости разложения концентрированной серной кислоты, превышающей скорость окисления сульфида цинка и сероводорода. Это сопровождается увеличением содержания SO₂ и H₂S в газовой фазе. Окисление сульфида цинка кислородом воздуха протекает, вероятно, по известному механизму через образование сорбционного комплекса, оксисульфатов и конечного продукта - сульфата цинка/105, 170/.

Таким образом, на основании полученного механизма сульфатообразования при взаимодействии сульфидов свинца и цинка с концентрированной серной кислотой в неизометрическом режиме можно заключить, что процесс сульфатизации сульфидных свинцово-цинковых промпродуктов необходимо проводить при 260-270 °С, в среде воздуха. При этом достигается максимальная степень сульфатизации по свинцу и цинку (-98 %), в то же время пирит сульфатизируется незначительно (~20 %). Продуктами сульфатизации являются безводные сульфаты свинца и цинка, которые легко и нацело переводятся в раствор при комнатной температуре. Кроме того, при этих температурах содержание сероводорода в газовой фазе минимальное, а процесс протекает в основном с выделением SO₂ и H₂O. Повышение температуры понижает показатели процесса и при этом растет скорость сульфатизации пирита и халькопирита, что нежелательно, так как нарушается селективность сульфатизации сульфидов свинца и цинка.

Глава 5

ПЕРЕРАБОТКА СУЛЬФИДНЫХ СВИНЦОВО-ЦИНКОВЫХ ПРОМПРОДУКТОВ СПОСОБОМ СУЛЬФАТИЗАЦИИ

Результаты исследований, проведенных на природных минералах, позволили определить технологические параметры сульфатизации свинцово-цинковых промпродуктов и экспериментально подтвердить в укрупненно-лабораторном масштабе.

1. Состав свинцово-цинковых промпродуктов

Для сульфатизации свинцово-цинковых промпродуктов необходимо расходовать в сумме концентрированной серной кислоты не менее 100 % по стехиометрии на сульфатизацию сульфидов свинца, цинка, меди, сероводорода и не менее 20 % на пирит.

При сульфатизации с предварительной грануляцией промпродуктов расход серной кислоты определяется физическими свойствами гранулируемого материала, в основном его смачиваемостью. Экспериментально установлено, что чем больше в материале пустой породы, тем лучше он смачивается и, следовательно, удельный расход кислоты при этом ниже по сравнению с более богатыми промпродуктами.

Проведенные эксперименты и предварительный технико-экономический расчет показали, что для создания рентабельной технологии необходимо использовать промпродукты с суммарным содержанием свинца и цинка в пределах 10-15 %. При этом на грануляцию необходимо такое количество кислоты, которое практически полностью расходуется в процессе реакций сульфатизации сульфидов и сероводорода.

Для исследования использовались свинцово-цинковые промпродукты с различным суммарным содержанием металлов (табл. 30, пробы 1-4).

Таблица 30. Химический состав свинцово-цинковой руды месторождения Жайрем и промпродуктов ее обогащения, мас. %

Компонент	Pb	Zn	Fe	Cu	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO ₂	Σобщ
Руда	2,66	7,45	4,91	0,02	41,10	3,90	5,10	1,20	0,21	8,62
Промпродукт:										
1	4,85	15,76	11,67	0,24	20,35	5,32	1,13	1,45	-	20,23
2	4,72	15,65	11,58	0,20	20,23	5,40	1,16	1,45	-	20,10
3	2,45	6,3	7,14	0,16	30,50	4,18	1,10	1,40	-	8,44
4	2,70	11,71	13,10	0,24	32,00	5,30	1,13	1,01	-	20,06
5	8,15	23,53	13,12	0,25	15,98	5,32	0,88	1,50	-	6,73
6	3,46	11,42	11,78	0,16	35,7	4,42	1,12	0,99	“	18,30

2. Влияние температуры и продолжительности на сульфатизации промпродуктов

Влияние температуры и продолжительности на степень сульфатизации основных сульфидов, составляющих промпродукт, изучалось на пробе 4 (табл. 30) с суммарным содержанием свинца и цинка ~15 %.

Исследования проводились на укрупненно-лабораторной установке (рис. 37). Во вращающийся чашевый гранулятор 2 помещалась проба промпродукта и на нее из бюретки каплями поступала концентрированная серная кислота. Полученный продукт накапливался в приемной

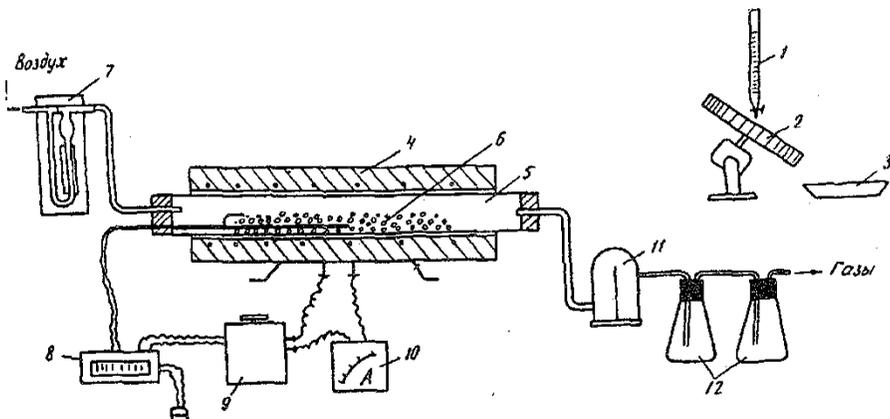


Рис. 37. Укрупненно-лабораторная установка для сульфатизации промпродуктов

емкости 3. Число оборотов чаши - 11 об/мин, угол наклона - 45 °С. Крупность получаемых гранул колебалась в пределах 3-5 мм. Сульфатизация осуществлялась в трубчатой печи 4. Гранулы 6 предварительно помещались в кварцевую трубку - реактор 5, а затем последнюю вводили в печь. В кварцевый реактор подавался воздух со скоростью 1 дм³/мин через реометр 7. Отходящие газы пропускались через склянку Тищенко 11 и поглотительные сосуды 12. Замер температуры производился посредством термопары, подключенной к милливольтметру 8. Нагрев печи осуществлялся от сети через ЛАТР 9, подключенный через амперметр 10.

Навеска промпродукта для проведения одного опыта составляла 200 г. Расход концентрированной серной кислоты на грануляцию промпродуктов зависел от их вещественного состава и концентрации в них основных металлов: свинца, цинка и железа. Время сульфатизации - 60 мин.

Спеченный промпродукт выщелачивали водой. При этом в раствор переходили сульфаты цинка, железа, меди, кадмия и ряда других цветных металлов. Сульфаты свинца и серебра из кеков после водного выщелачивания переводили в раствор хлористым кальцием концентрацией 300 г/дм³. Кеки после водного и солевого выщелачивания промывали водой, высушивали и анализировали. Выщелачивание проводили при 20 °С и продолжительности - 120 мин. Степень сульфатизации рассчитывали по содержанию металлов в конечных кеках.

Эксперименты проводили при T, °С: 20, 100, 150, 200, 250, 300. При водном выщелачивании Ж:Т=3:1, а при солевом - Ж:Т=4:1. По результатам опытов построены кривые зависимости степени сульфатизации основных сульфидов (PbS, ZnS, FeS₂), составляющих промпродукт, от температуры (рис. 38). Также как при сульфатизации природных минералов, сульфатизация сульфида свинца в промпродукте протекает быстрее сульфида цинка, а пирит при этих температурах сульфатизируется частично.

До 150 °С степень сульфатизации галенита в промпродукте резко возрастает, а затем повышается постепенно до 250 °С. При 300 °С степень сульфатизации галенита понижается до 87 %, что связано с высокой скоростью разложения серной кислоты.

Сульфатизации сфалерита в промпродукте при нагревании до 150 °С протекает достаточно активно, достигая степени сульфатизации ~60 %. При 200-220 °С процесс заторможен, что связано с образованием $ZnSO_4 \cdot H_2O$ и S^0 , которые препятствуют доступу реагента к сульфиду. При дальнейшем повышении температуры сульфатизации происходит дегидратация, образование безводного $ZnSO_4$, который по своей структуре рыхлый и не препятствует протеканию процесса сульфатообразования.

Одновременно на поверхности сульфида окисляется элементарная сера и растет степень сульфатизации. Дальнейшее

повышение температуры до 300 °С снижает степень сульфатизации до ~78 %. Это также связано с высокой скоростью разложения серной кислоты.

Пирит же постепенно повышает свою реакционную активность, начиная со 130-150 °С. При 250 °С степень сульфатизации равна 15 %, а при температурах ближе к 300 °С достигает ~39 %.

С целью изучения влияния продолжительности на степень сульфатизации гранулированный с серной кислотой промпродукт выдерживался в печи в течение 5, 10, 15, 30, 60 мин. при $T, ^\circ C$: 150, 200, 270.

При нагревании проб в течение 30 мин. степень сульфатизации заметно возрастает, а в следующие 30 - повышается незначительно (рис. 39).

Таким образом, сульфатизация проходит в основном в первые 30 мин. В течение 60 мин процесс практически полностью заканчивается для сульфидов свинца и цинка, достигая максимального значения степени сульфатизации. Пирит при этих температурах сульфатируется частично.

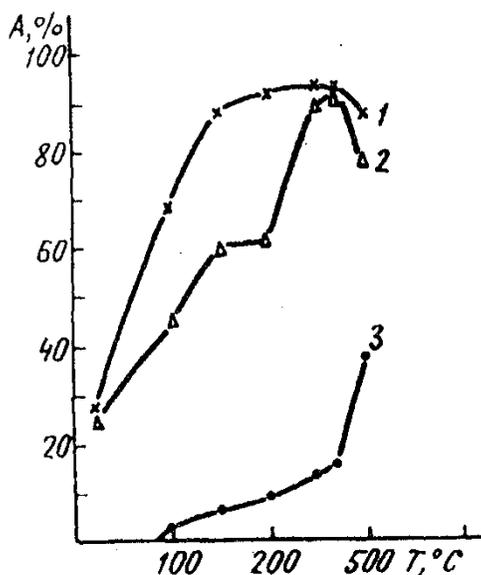


Рис. 38. Зависимость степени сульфатизации основных сульфидов промпродуктов от $T, ^\circ C$: 1 - PbS; 2 - ZnS; 3 - FeS₂

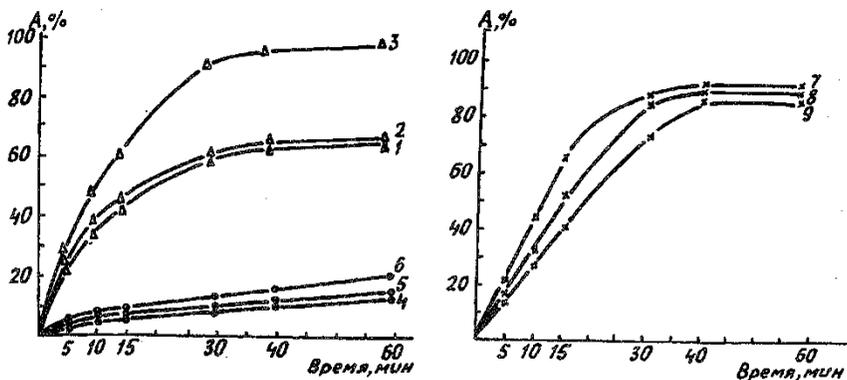


Рис. 39. Зависимость степени сульфатизации основных сульфидов промпродукта от τ процесса. 1-3 - ZnS; 4-6 - FeS₂; 7-9 - PbS.
T, °C: 1, 4, 7 - 150; 2, 5, 8 - 200; 3, 6, 9 - 270

3. Сульфатизация промпродуктов и выщелачивание спеков в оптимальном режиме

Процесс сульфатизации в оптимальном режиме осуществлялся на пяти пробах промпродуктов (табл. 30, пробы 1-5). Навеска промпродукта составляла 200 г. Увеличение массы навески в процессе сульфатизации по отношению к исходной составляло 20-22 %.

Установлено, что из газовой фазы идет интенсивная конденсация серы как на стенках холодной зоны кварцевого реактора, так и в поглотительных склянках. Выход серы составил в среднем 7 % от исходной навески. Водное выщелачивание спеков проводилось при соотношении Ж:Т=3:1, выщелачивание кеков раствором хлористого кальция при Ж:Т=4-10:1. Показатели сульфатизации при 260-270 °C, τ - 60 мин и навеске 200 г приведены в табл. 31.

Степень сульфатизации цинка в пробах промпродуктов 1-4 составила 81,4-91,8, а свинца - 92,2-94,4 %. Недостаточное извлечение цинка в пробе 5 (62%) объясняется дефицитом серной кислоты, идущей на грануляцию.

Концентрация цинка в сернокислых растворах после выщелачивания составила 10,7-35,2, железа (в основном двухвалентного) — 2,0-6,0, а концентрация остаточной серной кислоты - 3,43-25,73 г/дм³, значение которой зависит от расхода ее на грануляцию, а затем на сульфатизацию сульфидов основных металлов в исследуемых пром-продуктах. Концентрация свинца в хлоридных растворах составила 5,8-8,3 г/дм³.

Анализ показателей сульфатизации коллективных промпродуктов свидетельствует, что состав промпродукта пробы 4, содержащего в сумме свинца и цинка ~ 15 %, имеет наиболее оптимальный состав.

4. Физико-химические исследования сульфатизации свинцово-цинковых промпродуктов концентрированной серной кислотой

Продукт сульфатизации промпродукта (табл. 30, проба 4) был исследован рентгеноструктурным и микроскопическим методами анализа.

На рис. 40 представлены дифрактограммы исходного промпродукта и исследуемого образца. Промпродукт после обработки концентрированной серной кислотой при 270 °С претерпел фазовые преобразования. Основу пробы составляет кварц, интенсивность линий пирита (FeS_2) практически не изменилась по сравнению с исходным промпродуктом, но появились линии PbSO_4 и ZnSO_4 . В пробе исчезли линии CuFeS_2 , имеющиеся в исходном промпродукте.

На рис. 41 представлен снимок под микроскопом исходного промпродукта (проба 4). После его обработки реагентами в процессе обогащения, он сильно изменился, однако основные минеральные образования сохраняются.

Состав пробы промпродукта, обработанного концентрированной серной кислотой при 270 °С, микроскопически определить не удалось из-за окончательного растрескивания минеральных индивидов и сложности приготовления шлифов, поэтому они исследовались термически.

Прежде чем приступить к термическим исследованиям, провели фазовый анализ исходного промпродукта, продукта его сульфатизации и кека после выщелачивания металлов:

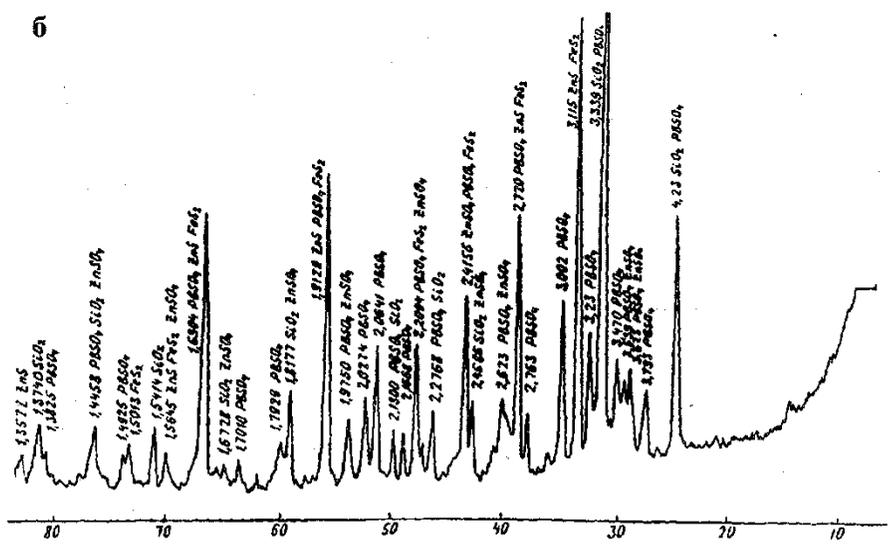
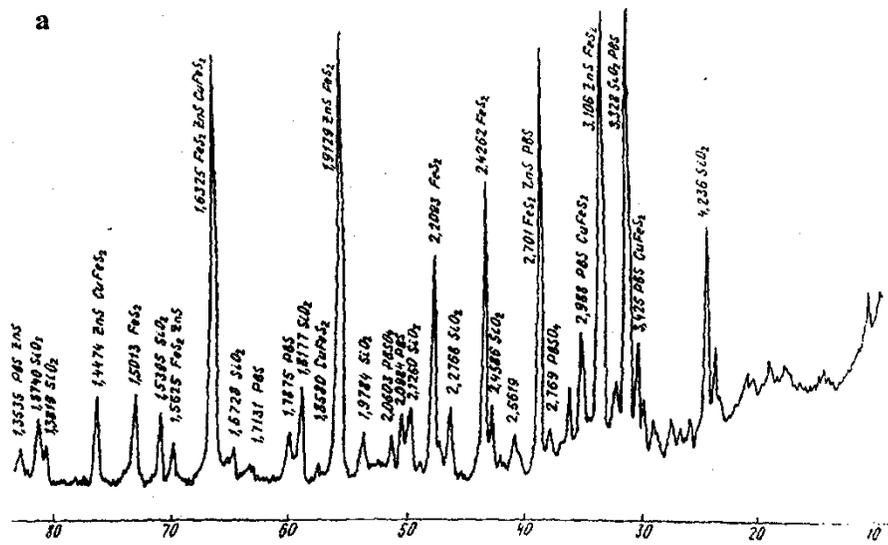
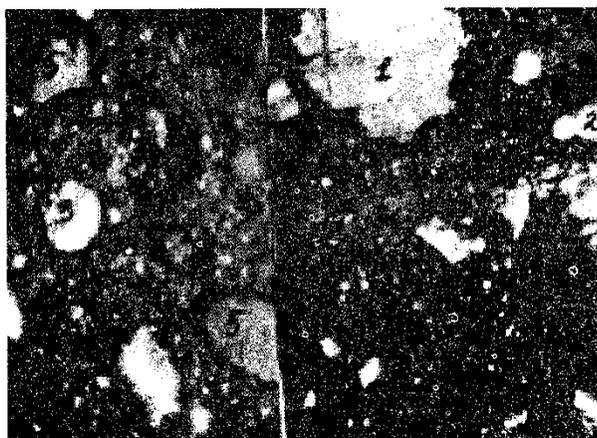


Рис. 40. Дифрактограмма исходного свинцово-цинкового промпродукта (а) и обработанного $H_2SO_{4\text{конц.}}$ при 270 °С (б)

Рис. 41. Исходный свинцово-цинковый промпродукт.

- 1 - сфалерит;
 2 - пирит;
 3 - мельниковит-пирит; 4 - галенит;
 5 - кварц и другие силикаты;
 6 - цементирующий материал.
 Свет отраженный, ув. 460



Компонент, мас. %	Исходный промпродукт	Сульфатизированный промпродукт	Конечный кек
Pb _{общ.} абс.	2,7	2,7	0,27
отн.	100	100	100
PbS абс.	2,31	0,18	0,27
отн.	85,5	6,5	100
PbSO ₄ абс.	0,39	2,52	-
отн.	10,52	93,5	-
Zn _{общ.} абс.	11,71	11,71	1,40
отн.	93,5	11,71	100
ZnS абс.	10,84	0,97	1,40
отн.	92,57	8,2	100
ZnSO ₄ абс.	0,87	10,74	-
отн.	7,43	91,8	-
Fe _{общ.} бс.	13,10	13,10	16,85
отн.	100	100	100
FeS ₂ абс.	13,1	11,11	16,85
отн.	100	84,81	100
FeSO ₄ абс.	-	1,99	-
Выход конечного кека	-	-	65,93

Относительное содержание сульфидов свинца и цинка в исходном промпродукте было достаточно высокое и составляло для свинца 85,5 %, а для цинка - 92, 57 %.

Термические исследования проводились также на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей в атмосфере воздуха в интервале 20-1000 °С.

		Исходный промпродукт						
T, °С		320	380	470	570	660	760	1000
Изменение массы, %		0,20	0,5	4,4	4,12	1,6	0,6	5,5
		Сульфатизированный промпродукт						
T, °С		180	300	465	560	660	740	-
Изменение массы, %		1,4	1,7	2,6	8,0	1,8	7,1	-

Анализ результатов исследования показал, что масса пробы исходного промпродукта незначительно убывает в интервале 470-760 °С. При 1000 °С протекает реакция окисления сульфидов и их полиморфные превращения. Изменение массы пробы сульфатизированного промпродукта при 180-740 °С по сравнению с пробой исходного промпродукта указывает на то, что прошел процесс сульфатообразования. При температурах 180-300 °С происходит процесс дегидратации, а при 560-740 °С - энергичная диссоциация образовавшихся сульфатов.

Результаты термического исследования хорошо согласуются с фазовым химическим анализом промпродукта (см. выше).

При исследовании проб методом ИК-спектроскопии исходного промпродукта виден полный набор интенсивных полос поглощения кристаллического кварца SiO₂. В спектре продукта сульфатизации кварц также представляет собой основную фазу, которая препятствует снятию полос поглощения других соединений.

По этой причине для фазового анализа были получены дифференциальные ИК-спектры типа проба/SiO₂, в которых полосы поглощения кварца значительно ослаблены. После исключения этих полос (рис. 42) выявился ряд основных полос поглощения с интенсивностью, см⁻¹: каолинит - 430, 480, 540, 940, 1050; перепад интенсивности спектра при частотах 650 и 1030 см⁻¹ вызван присутствием сульфидных фаз PbS и ZnS.

Таблица 31. Результаты сульфатизации коллективных промпродуктов

№ пробы	Количество расходуемой H_2SO_4 конц., г		Выход конечного кека, %		Содержание в исходной навеске, мас. %			Содержание в конечном кеке, мас. %			Конц. в водном р-ре, г/дм ³			Конц. в солевом р-ре, г/дм ³			Степень сульфатизации, %			
	на г навески	на г извлеч. металла	Zn	Pb	Fe	Zn	Pb	Fe	Zn	Pb	Fe	Zn	Pb	Fe	Zn	Pb	Fe	Zn	Pb	Fe
			навеске, мас. %			кеке, мас. %			г/дм ³			г/дм ³			%					
1	0,585	2,99	61,0	15,76	4,85	11,67	4,80	0,50	15,6	30,6	6,0	6,88	8,10	81,4	93,6	18,5				
2	0,585	3,10	60,5	15,65	4,72	11,58	2,58	0,26	10,27	31,0	5,04	7,80	8,30	83,5	94,4	17,3				
3	0,395	4,33	76,0	6,23	2,45	7,14	0,69	0,25	7,88	10,7	2,17	25,74	5,80	91,5	92,2	16,2				
4	0,575	3,77	65,93	11,71	2,70	13,10	1,40	0,27	16,85	30,25	4,0	10,82	8,02	91,8	93,5	15,2				
5	0,596	2,62	83,0	23,53	8,15	13,12	10,8	0,85	14,96	35,2	2,0	3,43	8,27	62,0	91,40	5,3				

Следовательно, сульфатизация промпродуктов при оптимальных параметрах протекает достаточно глубоко с образованием сульфатов свинца и цинка. Кроме того, удовлетворительно сульфатизируется присутствующий в пробе халькопирит. Сульфаты меди в продуктах сульфатизации не обнаружены из-за незначительного содержания меди в исходном промпродукте. Пирит же при этом сульфатизируется частично (табл. 31).

5. Использование активаторов при сульфатизации промпродуктов

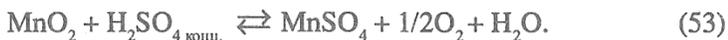
Один из методов интенсификации предлагаемого способа вскрытия промпродуктов, содержащих в сумме свинца и цинка более 15 % (табл. 30, проба 5) - применение активирующих добавок, подшихтовка которых снижает до некоторой степени концентрацию металлов в исходном продукте. При этом увеличивается удельный расход серной кислоты на грануляцию.

Для исследований в качестве добавок использовались марганцевые хвосты Джездинского месторождения следующего состава, %:

MgO 0,9 и мочевины, которые подшихтовывали к промпродукту в количестве 10, 20, 30 % от массы основной навески в 200 г при $T = 260-270$ °C и $t = 60$ мин. Контрольный опыт проводился без окислителя. Результаты экспериментов приведены в табл. 32.

Как видно, 10% марганцевых хвостов значительно повышают извлечение цинка, 20 - повышают извлечение железа на —1,0, цинка - на ~23,0, свинца - на ~5 %.

При взаимодействии MnO_2 с концентрированной H_2SO_4 протекает следующая реакция /187/:



Выделяющийся кислород сорбируется на поверхности промпродукта и принимает участие в окислении сульфидов.

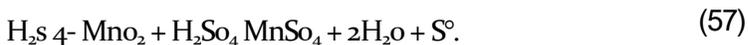
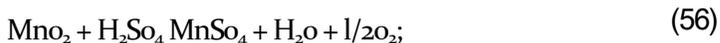
MnO_2 активно также окисляет сероводород до элементарной серы:



Таблица 33. Результаты сульфатизации свинцово-цинковых промпродуктов с подачей равномоментных зарядов на серную кислоту и промпродукт

№ опыта	Пром-продукт, №	Задаваемый ток, А	Плотность тока, А/м ²	Расход H ₂ SO ₄ конц. на г навески, г/г	Выход конечного кека, %	Содержание в исходной навеске, мас. %			Содержание в конечном кеке, мас. %			Степень сульфатизации, %		
						Zn	Pb	Zn	Zn	Pb	Fe	Zn	Pb	Fe
1	2	0,005	25000	0,150	68,24	15,65	4,72	11,58	0,73	0,21	15,09	96,8	97,1	11,0
2	2	0,3	15000000	0,155	67,48	15,65	4,72	11,58	0,47	0,12	14,97	98,0	98,3	12,7
3	3	0,005	250000	0,145	76,32	11,71	2,70	13,10	0,60	0,10	15,4	96,0	95,0	10,3
4	4	0,3	15000000	0,148	75,24	11,71	2,70	13,10	0,47	0,08	15,12	97,0	98,0	13,2

Таким образом, при добавлении к промпродукту MnO_2 будут протекать следующие химические реакции:



Добавка мочевины ~ 5 мас. % повышает извлечение цинка на 15 %, свинца - на 3, а извлечение железа практически не меняется. Присутствие мочевины в реакционной смеси вызывает на поверхности твердой фазы образование легкоосаждаемых комплексных соединений [222].

Таким образом, исследования показали принципиальную возможность использования активирующих добавок для интенсификации процесса вскрытия сульфидных материалов.

6. Поиск новых способов интенсификации процесса сульфатазидом

Анализ результатов сульфатизации промпродуктов при оптимальных параметрах (табл. 31) показывает, что извлечение свинца и цинка можно считать для сульфидных промпродуктов достаточно высоким, но нельзя характеризовать его как предельное для данного процесса.

Существуют различные способы подготовки или активации сульфидных материалов. Один из таких способов - механоактивация. Так, Отделом института горного дела СО РАН в г. Красноярске установлено, что в основном активизируется пирит, что крайне нежелательно, так как нарушается селективное разделение металлов. Кроме того, применение механической активации в специальных мельницах очень дорогой процесс для относительно дешевых извлекаемых металлов.

В поисках путей интенсификации изучаемого процесса нами предложен новый способ сульфатизации сульфидных полиметаллических материалов концентрированной серной кислотой [69], заключающийся в использовании в процессе сульфатизации электрического разряда при взаимодействии положительного и отрицательного зарядов. При грануляции свинцово-цинкового промпродукта капля серной кислоты

Таблица 33. Результаты сульфатизации свинцово-цинковых промпродуктов с подачей разноминерных зарядов на серную кислоту и промпродукт

№ опы-та	Пром-продукт, №	Задаваемый ток, А	Плотность тока, А/м ²	Расход H ₂ SO ₄ конц. на г навески, г/г	Выход конечного кекса, %	Содержание в исходной навеске, мас. %			Содержание в конечном кексе, мас. %			Степень сульфатизации, %		
						Zn	Pb	Zn	Zn	Pb	Fe	Zn	Pb	Fe
1	2	0,005	25000	0,150	68,24	15,65	4,72	11,58	0,73	0,21	15,09	96,8	97,1	11,0
2.	2	0,3	15000000	0,155	67,48	15,65	4,72	11,58	0,47	0,12	14,97	98,0	98,3	12,7
3	3	0,005	250000	0,145	76,32	11,71	2,70	13,10	0,60	0,10	15,4	96,0	95,0	10,3
4	4	0,3	15000000	0,148	75,24	11,71	2,70	13,10	0,47	0,08	15,12	97,0	98,0	13,2

заряжается положительным зарядом, а промпродукт, на который подается капля - отрицательным.

Подача на каплю концентрированной серной кислоты положительного заряда позволяет получить значительную объемную плотность тока (~ 30 млн а/м³), сконцентрировать в малом объеме большое количество энергии. При попадании положительно заряженной капли на отрицательно заряженный материал возникает разряд с повышением температуры и происходит расщепление сульфидов, разложение серной кислоты, окисление сульфидной серы и окатывание материала. Исследование проводилось на пробах свинцово-цинковых промпродуктов (табл. 30, пробы 2, 4) на лабораторной установке, которая состояла из бюретки и гранулятора. Капля серной кислоты попадала на положительно заряженную платиновую пластину, по которой капля, стекая, формировалась, положительно заряжалась, скатывалась в гранулятор, к которому подводился отрицательный заряд. Заряды к пластине и гранулятору поступали через выпрямитель. Таким образом, промпродукт был заряжен отрицательно, а серная кислота положительно. Эксперименты проводили при двух значениях тока: $I_1=0,005\text{А}$; $I_2=0,3\text{А}$. Выщелачивание обработанного промпродукта проводили по методике разд. 2 данной главы из 50 г навески при 20 °С и $t = 10$ мин. Результаты исследований приведены в табл. 33.

Анализ результатов показал, что уже незначительный ток 0,005 А заметно увеличивает степень сульфатизации свинца и цинка по сравнению с этими же показателями без наложения заряда (табл. 31). При значении тока 0,3 А степень сульфатизации свинца увеличилась на 4,0- 4,8 %, а цинка - на 5,6-17,0 %. Степень сульфатизации пирита при этом не изменяется. Кроме того, значительно сокращается расход серной кислоты на грануляцию промпродукта /42, 43/.

7. Поведение редких элементов, серебра, меди и мышьяка в процессе сульфатизации промпродуктов

Спектральным и химическим анализами установлено, что в состав исследуемых промпродуктов помимо основных элементов входят также: Cd, In, Ag, Си, As.

Поведение этих элементов было прослежено при сульфатизации проб 4, 5 (табл. 30). Химический анализ на указанные компоненты следующий, массовая доля, %:

Элемент	Ag	Cd	In	Te	Си	As
Проба 4	0,0038	0,044	0,012	0,010	0,240	0,100
Проба 5	0,0080	0,140	0,010	0,010	0,250	0,100

При сульфатизации указанных промпродуктов (раздел 2) наряду с основными металлами в конечных кеках и фильтрах определены содержания редких элементов, серебра, меди и мышьяка и рассчитана их степень сульфатизации. Результаты опытов приведены в табл. 34.

Таблица 34. Показатели поведения редких элементов, серебра, меди и мышьяка при сульфатизации коллективных свинцово-цинковых промпродуктов

№ пробы	Металл	Концентрация в конечном кеке, %	Концентрация в водном р-ре, г/дм ³	Концентрация в солевом р-ре, г/дм ³	Степень сульфатизации, %
Проба 4	Cd	0,016	0,1	-	76,0
	In	0,005	0,027	-	72,0
	Tl	0,005	0,02	-	67,0
	Ag	0,001	-	0,007	80,0
	Си	0,006	0,7	-	89,6
	As	0,1	0,02	-	6,3
Проба 5	Cd	0,05	0,3	-	70,0
	In	0,0038	0,021	-	68,0
	n	0,0044	0,02	-	63,0
	Ag	0,0025	-	0,008	74,0
	Си	0,006	0,6	-	78,0
	As	0,1	0,02	-	6,3

Установлено, что указанные металлы сульфатируются удовлетворительно. Так, степень сульфатизации для кадмия достигла 76 %, таллия — 67, индия — 72, серебра — 80, меди — 89,6. Мышьяк при этом сульфатируется незначительно (6,3 %) и основная его масса остается в кеке, так как легко отгоняется в возгоны при сульфатизации концентрированной серной кислотой даже при 350-400 °С [112]. Для обезвреживания мышьяк содержащих отходов во ВНИИЦветмете разработан способ введения их в бетонные смеси для закладки горных выработок на

рудниках, обеспечивающий эффективное обезвреживание соединений мышьяка и ликвидацию их отвалов с поверхности земли /191/.

При водном выщелачивании кадмий, индий, таллий, медь и мышьяк совместно с цинком переходят в раствор, а серебро вместе со свинцом "растворяются" хлоридом кальция концентрации 300 г/дм³.

8. Извлечение металлов из серноокислых растворов после выщелачивания спеков

Как уже было установлено (раздел 2), после одностадийного выщелачивания спеков водой получают бедные по цинку серноокислые растворы. Для получения более концентрированных, переработка которых ведется на действующих предприятиях, необходимо в производственных условиях проводить выщелачивание спеков методом противотока. В результате проведенных исследований установлено, что в процессе выщелачивания спеков возможно получение серноокислых растворов следующего состава, г/дм³:

	Zn	Fe	H₂SO₄
Раствор 1	30,25	4,00	10,82
Раствор 2	120,00	35,00	43,70

Переработку полученных растворов можно проводить разными способами. Некоторые из них приведены ниже.

Экстракция цинка

Серноокислый раствор №1 можно перерабатывать несколькими способами. Один из таких - экстракция цинка раствором 50 об. % ДИ-2-ЭГФК в очищенном керосине /59/. при соотношении о:В=1:1 в экстракторах типа "смеситель-отстойник" с частичной нейтрализацией рафинатов между стадиями 10%-ным содовым раствором. В процессе экстракции в органическую фазу наряду с цинком извлекалось трехвалентное железо, содержание которого в растворе составляло - 0,2 г/дм³. Реэкстракцию цинка проводили серной кислотой концентрации 200 г/дм³ при соотношении о:В=4:1. Серноокислые реэкстракты, содержащие 90-95 г/дм³ цинка, пригодны для электролиза или упарки раствора с получением высококачественного цинкового купороса. Железо при серноокислотной реэкстракции оставалось в органической фазе, для выделения его и регенерации экстрагент подвергался поста- дийной обработке соляной кислотой и раствором соды.

Регенерированная органическая фаза направлялась на экстракцию цинка. Извлечение цинка из раствора после экстракции составило 95-96, сквозное от исходного промпродукта - 88 %.

Осаждение цинка карбонатом натрия

При выщелачивании спека водой наряду с цинком в раствор переходит и железо, преимущественно в двухвалентной форме. При выборе способа выделения соединений железа из сернокислых растворов были учтены следующие условия: относительно дешевые реагенты; осадок соединений железа должен быть компактным и достаточно хорошо отделяемым /73, 130/.

По выбранному способу извлечение цинка из сернокислых, железосодержащих растворов происходит в несколько стадий: окисление железа (II) в железо (III); отделение железа в виде гидроксида; осаждение цинка в виде карбоната.

Суть метода окисления железа (II) до (III) кислородом /47/ заключается в активации молекулярного кислорода оксидами азота, генерируемыми непосредственно в окисляемом растворе при его взаимодействии с вводимыми в него катализаторами - любой солью азотистой кислоты. Данный каталитический процесс по механизму относится к классу попеременного окисления - восстановления катализатора.

Преимущество этого способа состоит в том, что процесс окисления Fe (II) протекает очень быстро, полностью и может проводиться как в кислых, так и в неподкисленных водных средах в широком температурном интервале. Окисление может осуществляться чистым кислородом или кислородом воздуха.

В реакционный сосуд при перемешивании подается раствор катализатора NaNO_2 , через специальное отверстие продувается воздух. Контроль окисления железа производится отбором проб из реакционного сосуда и титрованием его бихроматом калия в присутствии дефи-ниламина.

Сущность метода осаждения трехвалентного железа заключается в том, что в исследуемый раствор добавляется NH_4OH и порошок CaCO_3 , повышающие его pH до значений, при которых происходит полный гидролиз трехвалентного железа. Прибавление реагентов производится поэтапно: сначала вводится раствор гидроксида аммония, который нейтрализует кислоту и доводит значение pH до 2,5, затем карбонат кальция, повышающий pH до 3,5-4,0 и одновременно укрупняющий образовавшийся осадок гидроксида железа. Ионы цинка при таких значениях pH полностью остаются в растворе. Осадок легко отделяется фильтрованием или отстаиванием. После отделения железа цинк из раствора можно осадить в виде карбоната, применяя в качестве осадителя раствор карбоната натрия.

Карбонат цинка в водных растворах гидролизует с образованием основного карбоната цинка, выпадающего в виде белого осадка:



Полнота осаждения цинка в виде карбоната достигается нагреванием раствора. Результаты отделения железа и осаждения цинка из 500 мл раствора, содержащего 30,25 г/дм³ Zn и 4,0 - Fe, $T = 60$ мин и $T = 20$ °C показывают: при осаждении железа в конечном растворе Zn составляет 30,25 г/дм³, а Fe отсутствует; $\text{pH}_{\text{ич}}$ - 1,33, $\text{pH}_{\text{кон}}$ - 3,94; масса сухого остатка - 80 г, выход его от исходной навески - 40,25, мас.%; содержание компонентов, мае. %: Fe 18,1; Zn 0,11; Ca 20,59; расход реагента г на г Fe: NaNQ_3 0,04; NH_4OH 0,80; CaCO_3 1,85. Соответственно при осаждении цинка в конечном растворе Zn и Fe отсутствуют. $\text{pH}_{\text{исх}}$ - 3,94, $\text{pH}_{\text{Кои}}$ - 8,30; масса сухого остатка (14,4%) содержит 52,38 мае. % Zn; расход Na_2CO_3 на г Zn - 2,11.

По результатам исследований видно, что очистка от железа в принятых условиях протекает нацело. Массовая доля цинка в железистом осадке 0,11 %. Извлечение цинка из раствора составило практически 100 %. Массовая доля цинка в сухом осадке - 52,38 % и он может быть направлен в цинковое производство.

Кроме того, при очистке растворов от трехвалентного железа осаждаются индий, а медь, кадмий и талий при pH 5,4-6,0 переходят в цинковый карбонатный осадок. Мышьяк из серноокислых растворов переходит в железистый осадок /198/.

Упаривание сернокислых растворов и кристаллизация цинкового купороса

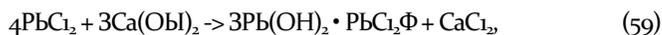
Концентрированные сернокислые растворы (раздел 8, № 2) можно направлять в существующее производство на упаривание и кристаллизацию цинкового купороса. Как и в случае осаждения цинка в виде карбоната, так и при упаривании концентрированных растворов, необходимо производить очистку от железа, а также предварительное извлечение редких металлов, меди и мышьяка. Из растворов редкие металлы извлекают путем осаждения в виде малорастворимых соединений, цементацией, ионообменными или экстракционными способами /89, 90/.

При упаривании на песчаной бане 500 мл сернокислого фильтрата, очищенного от железа, выпал кристаллический осадок цинкового купороса. Масса осадка составила 382,2 г, в том числе $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ - 380,8 г. Для получения оксида цинка цинковый купорос прокаливался при 900 °С в течение 3 ч, оксид цинка в сухом осадке составил 94 мае. %, что соответствует по качеству ГОСТу 202-41. Выход оксида цинка из купороса - 28 мае. %.

Осаждение свинца из хлоридных растворов

В процессе выщелачивания свинца раствором хлорида кальция концентрации 300 г/дм³ были получены растворы, содержащие 8,0 г/дм³ РЬ, который можно извлечь путем цементации на железной стружке /130/, или осаждением гидроксидом кальция /197/.

Извлечение свинца из хлоридных растворов методом осаждения гидроксидом кальция протекает по следующей реакции:



при этом регенерируется хлорид кальция, а свинец выпадает в осадок в виде оксихлорида.

Осаждение свинца из 1 дм³ раствора проводили в течение 2 ч при 20 °С. Расход осадителя в пересчете на оксид кальция составил 0,22 г на грамм осажденного свинца при рН 7,85. Извлечение свинца из раствора составило 97 %. Содержание свинца и хлора в сухом осадке - 76,35 и 13,14 мае. % соответственно. Вместе со свинцом осаждается и имеющееся в растворе серебро. Полученный осадок может быть направлен на плавку в свинцовое производство.

9. Технологическая схема переработки свинцово-цинковых промпродуктов

В целом проведенные исследования показали принципиальную возможность гидрометаллургической переработки некондиционных сульфидных свинцово-цинковых промпродуктов с предварительной сульфатизацией их концентрированной серной кислотой, аппаратурно-технологическая схема представлена на рис. 43.

Оптимальный режим всех звеньев технологической схемы соответствует параметрам, отработанным в вышеприведенных исследованиях. Выщелачивание спеков водой можно проводить по двум схемам: выщелачивание в одном цикле; противоточное выщелачивание; извлечение металлов в товарные концентраты как из сернокислых растворов, так и из хлоридных предлагается проводить по нескольким схемам, которые приведены выше в этой главе.

Для переработки могут быть использованы не только некондиционные промпродукты, но и дообогащенные отвальные хвосты обогатительных фабрик, переработка которых по предлагаемой технологии позволит снизить потери металлов в процессе обогащения с отвальными хвостами, а также повысить сквозное извлечение из руды свинца приблизительно на 10, а цинка - на 6-7%. /

При реализации способа сульфатизации можно дополнительно извлекать с каждой тонны перерабатываемого промпродукта ~ 70-90 кг элементарной серы. При регулировании подачи воздуха в зону реакции можно получать газы, концентрированные по диоксиду серы, что позволит использовать их в производстве серной кислоты.

Конечный кек представляет собой пиритный продукт, который после дообогащения может быть использован в производстве серной кислоты. Этот же кек, по заключению Института горного дела АН КазССР с целью охраны окружающей среды, предложено использовать в качестве закладки горных выработок /178/.

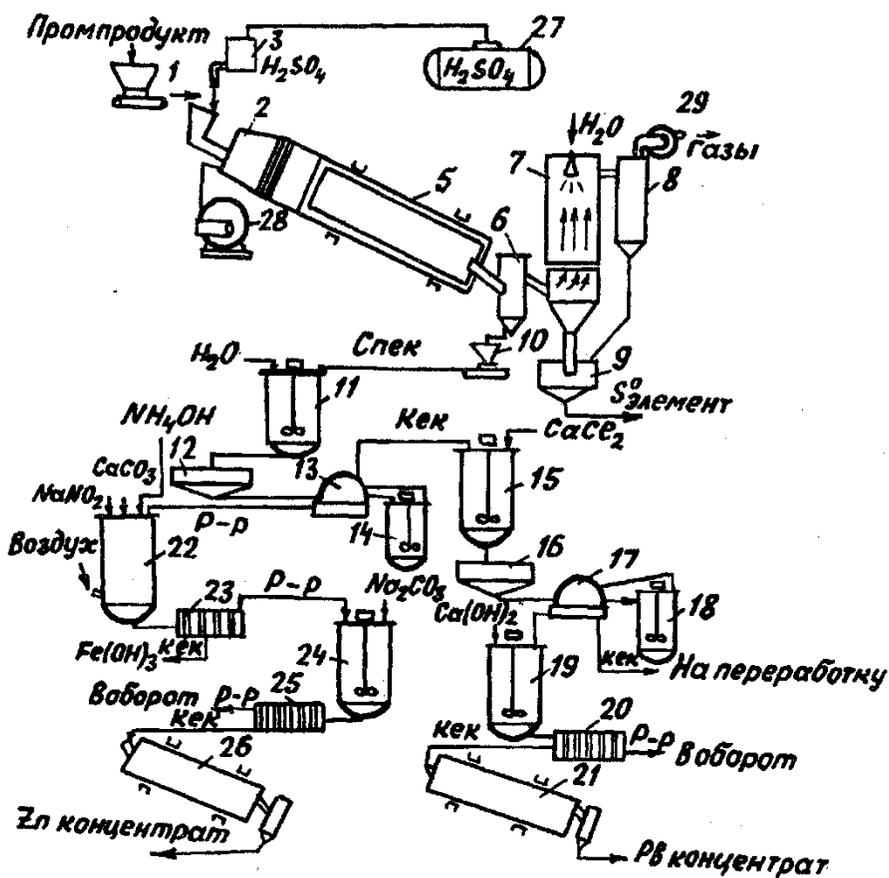


Рис. 43. Аппаратурно-технологическая схема переработки свинцово-цинковых промпродуктов. 1,4,10 - питатели; 2 - гранулятор; 3 - бак расходный для кислоты; 5 - сульфатизатор; 6 - циклон; 7 - газоочиститель пенный; 8 - каплеуловитель; 9 - отстойник; 11, 15, 19, 24 - агитаторы; 12, 16 - сгустители; 13, 17 - барабанный фильтр; 14, 18 - репульаторы; 20, 23, 25 - фильтр-пресс рамный; 21, 26 - барабанная печь; 27 - емкость для хранения кислоты; 28 - компрессор воздушный; 29 - газодувка центробежная

Таким образом, предлагаемая технологическая схема имеет основные элементы безотходной технологии, которая обеспечена полным водооборотом.

Оборотные растворы Na_2SO_4 возможно перерабатывать по технологиям: ионитной конверсии сульфата натрия в серную кислоту и нитрат натрия /84/ и способом кондиционирования при создании бессточных систем водопользования /114/.

В зависимости от выбора схемы выщелачивания металлов и извлечения их из растворов в аппаратурно-технологическую схему будет добавляться соответствующая аппаратура.

10. Полупромышленные испытания процесса сульфатизации жайремских свинцово-цинковых промпродуктов

Испытания проводились в два этапа. Первый этап осуществлялся на пиromеталлургическом участке опытно-металлургического производства (ОЭМП) Института металлургии и обогащения на полупромышленной установке - устройстве для сульфатизации сульфидных полиметаллических материалов, новизна которого защищена авторским свидетельством /43/.

Второй этап - выщелачивание спеков и осаждение металлов в виде товарных продуктов, проводился на гидрометаллургическом участке ОЭМП в агитаторах.

Целью испытаний была проверка работы конструкции устройства для сульфатизации и подтверждение результатов укрупненно-лабораторных исследований по сульфатизации свинцово-цинковых промпродуктов с дальнейшей их гидрометаллургической переработкой.

Описание установки для сульфатизации

Установка для сульфатизации (рис. 44) состоит из встроенного в печь 2 гранулятора 1, которые вместе вращаются. Вращение производится главным приводом 8. Подача промпродукта в гранулятор осуществляется с помощью шнекового устройства 3 и посредством привода 4. Внутри гранулятора помещается разбрызгиватель (рассекатель) концентрированной серной кислоты, которая поступает из дозатора 5 по кислотостойкому шлангу 6 через сливной патрубок 7, попадает в

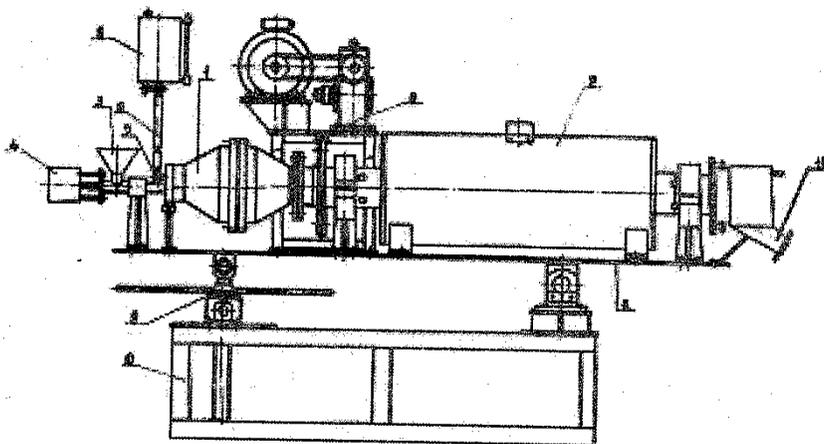


Рис. 44. Установка для сульфатизации свинцово-цинковых промпродуктов

сливной желоб рассекателя и перетекает через края желоба на пластины с зубчатыми краями. Перетекая по наклонным пластинам, рассекаясь об зубцы, серная кислота формируется в каплю и попадает в гранулятор на промпродукт. Образовавшиеся гранулы из гранулятора поступают в трубчатую печь, где поддерживается необходимая температура. Гранулы равномерно перемещаются по спирали к концу трубчатой печи, подвергаясь при этом термической обработке. Печь заканчивается фланцем *п*, через который обработанные гранулы поступают в специальный сборник. Для транспортировки газов из зоны реакции через гранулятор в реактор подается из воздуховода сжатый воздух.

Устройство для сульфатизации крепится к раме *ю*. Между рамой и устройством имеется домкрат *з*, с помощью которого регулируется угол наклона гранулятора и сульфатизатора.

Наличие встроенного в печь гранулятора безусловно улучшает условия труда в процессе грануляции.

В отличие от печей “кипящего слоя”, используемых в промышленности для сульфатизации пылей металлургических заводов, предлагаемая конструкция трубчатой печи позволяет иметь минимальный унос твердых частиц в газовую фазу, одновременно поддерживать концентрацию SO_2 в отходящих газах, необходимую для производства серной кислоты и получать в качестве товарного продукта элементную серу.

Сульфатизации промпродуктов

Материалом для проведения полупромышленных испытаний служили некондиционные свинцово-цинковые промпродукты обогащения труднообогатимой руды месторождения Жайрем (табл. 30, проба 6).

Сульфатизация промпродуктов осуществлялась при оптимальных параметрах: температуре - 260-270 °С, продолжительности пребывания гранул в печи - 40 минут. Расход серной кислоты на грануляцию составил 0,580 кг на 1 кг промпродукта, количество переработанного промпродукта -171,0 кг, а полученного спека - 200,0 кг. Расход воздуха на транспортировку газов из зоны реакции составил 0,7 дм³/мин, концентрация SO_2 в выходящем из печи газе - 6,5 %, что вполне достаточно для использования данных газов в производстве серной кислоты. При переработке 171 кг промпродукта получили 11,8 кг элементарной серы.

Полученный спек направлялся на дальнейшую гидрометаллургическую переработку.

Выщелачивание спека

Для извлечения цинка в раствор спек выщелачивали водой при Ж:Т=3:1, температуре - 20°С, продолжительности - 2 часа. В раствор вместе с цинком переходили железо, медь, кадмий, индий, таллий и остаточная серная кислота. Кек промывали водой репульпацией в течение десяти минут при том же соотношении Ж:Т=3:1.

Оставшийся свинец в кеке выщелачивали раствором хлорида кальция концентрацией 300 г/л при Ж:Т=5:1, температуре - 20 °С, продолжительности - 2 часа. Вместе со свинцом в раствор переходило серебро. Кек промывали водой репульпацией в течение десяти минут при том же соотношении Ж:Т=5:1.

Конечный кек высушивали и взвешивали. Фильтрацию производили в нутч-фильтрах, а кек сушили в сушильном шкафу при температуре 100 °С. Растворы и конечные кеки анализировали на содержание в них всех составляющих компонентов.

Концентрация компонентов в сернокислых растворах: в фильтрате, г/дм³: Zn - 27,9; $P'e_{\text{общ}}$ - 4,9; Fe (H) - 4,32; Си - 0,39; Cd - 0,122; In - 0,0095; Tl - 0,0086; As - 0,014; H_2SO_4 - 9,6; в промывной воде, г/дм³: Zn - 3,23;

$Fe_{\text{общ}}$ - 1,68; Си - 0,022; Cd - 0,016; In - 0,0016; Tl - 0,0016; As - 0,0033; H_2SO_4 - 1,35.

Концентрация металлов в растворах после солевого выщелачивания в фильтрате, г/дм³: Pb - 8,07; Ag - 0,016; в промывной воде, г/дм³: Pb - 0,91; Ag - 0,0029.

Степень сульфатизации рассчитывалась по содержанию металлов в конечном кеке и составила, %: для РЬ - 92,2; Zn - 90,0; Fe - 18,6; Си - 85,0; Cd - 75,3; In - 73,1; Т1 - 67,0; Ag - 82,5; As - 5,8.

Осаждение металлов из растворов выщелачивания

Объем перерабатываемого сернокислого раствора после водного выщелачивания составил 560 дм³. На окисление железа в заданном объеме было израсходовано 0,097 кг NaNO₂, NH₄OH - 2,19 кг и CaCO₃ - 5,07 кг на его осаждение. В результате получено 34, 8 кг железистого осадка. Железо осадилось практически на 100 %.

Цинк осаждали в виде карбоната. На его осаждение израсходовано 32,7 кг Na₂CO₃. В результате получено 29,7 кг цинкового осадка, массовая доля цинка в нем 52,2 %, который представляет собой кондиционный концентрат для цинкового производства.

Объем раствора после солевого выщелачивания составил 600,9 дм³. Осаждение свинца из этого раствора производили известковым молоком в виде оксихлорида. Полнота осаждения свинца составила 97,3 %, при этом израсходовано CaCO₃ - 0,94 кг. Получено свинцового осадка 6,2 кг, массовая доля свинца в нем составила 76,13 % и 13,0 % хлора. Данный продукт является высококачественным свинцовым концентратом для свинцового производства.

Распределение редких элементов, серебра, меди и мышьяка при получении товарных продуктов

Наряду с основными металлами: свинцом, цинком и железом - в растворы при выщелачивании спека переходят также редкие металлы, серебро, медь и мышьяк. Состав растворов по содержанию перечисленных элементов представлен в разделе 3.

С железистым осадком при pH 3,5-4,0 осаждались практически нацело индий и мышьяк. Массовая доля индия в осадке составила 0,03 %, а мышьяка - 0,05 %.

Медь, кадмий и таллий при pH 5,4-6,0 переходят в цинковый карбонатный осадок. Массовая доля их в концентрате составила, %: Си - 0,91, Cd-0,27, П1-0,02.

Серебро из раствора перешло в свинцовый осадок, массовая доля его в концентрате составила 0,16 %.

Кондиционные концентраты, полученные при переработке свинцово-цинковых промпродуктов труднообогатимой руды месторождения Жайрем и содержащие вышеперечисленные элементы, возможно перерабатывать на соответствующих производствах с предварительным выделением ценных компонентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ современного состояния и перспективных направлений развития технологий переработки некондиционных свинцовоцинковых руд и сульфидных промпродуктов, которые позволяют значительно расширять сырьевую базу свинцово-цинкового производства.

В монографии научно обоснованы принципиально новые подходы к решению проблемы вскрытия сырья тяжелых цветных металлов: некондиционных свинцово-цинковых руд - методами подземного, кучного выщелачивания; сульфидных промпродуктов обогащения - способом сульфатизации концентрированной серной кислотой.

Установлена эффективность двух этапной схемы селективного перколяционного выщелачивания цинка, свинца из некондиционной свинцово-цинковой руды и представлены материалы по изучению:

- растворимости сульфата свинца в системах $PbSO_4-NaCl-HCl-H_2O$ и $PbSO_4-NaCl-H_2SO_4-H_2O$ с целью выбора рационального растворителя для свинца;
- физико-химических и электрохимических исследований процесса перколяционного растворения галенита и пирита в растворах серной, соляной кислот, хлориде натрия с серной и соляной кислотой, которые позволили установить значение окислительно-восстановительного потенциала ($\sim 0,5$ В) для эффективного проведения первой стадии процесса перколяционного выщелачивания; определить режимы протекания реакций окисления галенита и пирита при их растворении и эффективный растворитель для галенита - раствор хлорида натрия с соляной кислотой.

Укрупненно-лабораторные исследования процесса выщелачивания некондиционной свинцово-цинковой руды позволили установить:

- на первом этапе в качестве растворителя цинка необходимо использовать раствор серной кислоты, концентрации 5-10 г/дм³ при минимальной продолжительности пауз в орошении, плотности орошения 200

70 дм³/т, применяя ритмичный режим вывода и замены растворов (20-30% от исходного объема выщелачивающего раствора);

- на втором этапе, после выщелачивания цинка, производить выщелачивание свинца растворами NaCl, концентрации 200 г/дм³ и прежнем режиме выщелачивания. При снижении выщелачивания свинца рекомендовано в качестве интенсифицирующей добавки использовать соляную кислоту в количестве 1-2 г/дм³;

- выделять металлы из растворов после выщелачивания: железо (III) из сульфатных растворов - гидролитическим способом, цинк - осаждением из сульфатных растворов карбонатом натрия, а свинец из хлоридных растворов — осаждением оксидом кальция в форме гидро- хлорида.

Теоретические и практические (перколяционное выщелачивание) исследования легли в основу предложенной технологической схемы селективного извлечения цинка и свинца методом подземного выщелачивания.

В монографии также представлены исследования в области переработки сульфидных свинцово-цинковых промпродуктов обогащения, а именно, физико-химические закономерности процесса сульфатизации сульфидов тяжелых цветных металлов и железа концентрированной серной кислотой, основой которых являются термические исследования сульфатизации сульфидных минералов: галенита (PbS), сфалерита (ZnS), пирита (FeS₂) и халькопирита (CuFeS₂).

Установлены температуры максимальной степени сульфатизации сульфидов свинца, цинка, пирита и халькопирита, которые определяют возможность селективного разделения металлов при переработке свинцово-цинковых промпродуктов.

Впервые кинетические реакции сульфатизации сульфидов свинца, цинка, пирита, халькопирита с концентрированной серной кислотой исследованы в неизотермическом режиме по кривым изменения скорости и веса (ДТГ, ТГ) термического анализа.

Комплексные физико-химические исследования сульфатизации галенита, сфалерита, пирита, халькопирита концентрированной серной кислотой выявили ряд сульфидов по убыванию реакционной способности по отношению к концентрированной серной кислоте, способствовали раскрытию процессов фазовых превращений и объяснению механизма сульфатообразования галенита и сфалерита в неизотермическом режиме.

На основании полученных физико-химических закономерностей сульфатообразования сульфидов свинца, цинка, пирита и халькопирита разработана рациональная технологическая схема переработки свин-

цово-цинковых промпродуктов с предварительной их сульфатизацией концентрированной серной кислотой и предложено новое устройство для сульфатизации, которое, по сравнению с существующими печами “кипящего слоя”, позволяет улучшить санитарно-гигиенические условия труда, уменьшить расход реагентов, концентрировать SO_2 в отходящих газах, пригодных для производства серной кислоты, и сократить пылевынос с газами до минимума.

Полупромышленная установка - устройство для сульфатизации, прошла апробацию при полупромышленных испытаниях технологической схемы переработки промпродуктов обогащения руды месторождения Жайрем.

Таким образом, исследованы физико-химические закономерности и решены актуальные проблемы переработки отвальных забалансовых, некондиционных, потерянных в недрах свинцово-цинковых руд способами подземного, кучного выщелачивания (геотехнология) и техногенных материалов - свинцово-цинковых промпродуктов обогащения, с применением эффективного способа - сульфатизации концентрированной серной кислотой при 260-270 °С.

CONCLUSION

Analysis of the modern state and perspective directions of the technologies of development of processing of unconditioned lead-zinc ores and sulphide intermediary products which allow to considerably enlarge raw materials base of lead-zinc production was made.

Principally new approaches to the solution of the problems of heavy non-ferrous metals: raw materials stripping: lean lead-zinc ores - by the methods of under-ground, heap leaching; sulphide intermediary products of enriching - by the method of sulphatization with concentrated sulphuric acid, are scientifically validated in this monograph.

Affectivity of the two-staged scheme of the selective percolative leaching of zinc, lead out of unconditioned lead-zinc ore are found out and following materials are represented in study of:

-solubility of lead sulphate at the systems $PbO - NaCl - HCl - H_2O$ and $PbSO_4 - NaCl - K_2SO_4 - H_2O$ with the aim of selection of the rational dissolver for lead;

-physical-chemical and electrochemical investigations of the process of percolative dissolution of galenite and pyrite at the solutions of sulphuric, hydrochloric acids, sodium chloride with sulphuric, hydrochloric acids, which allow to establish the value of oxidative-reductive potential (~ 0.5 V) for the effective execution of the first stage of the process of percolative leaching, to define regimes of the course of oxidation reactions of galenite and pyrite during their dissolution and the effective dissolver for galenite - solution of sodium chloride with hydrochloric acid.

Enlarged-laboratory investigations of the leaching process of lean lead- zinc ore have allowed to find out:

-that during the first stage it is necessary to use as a dissolver of zinc the solution of sulphuric acid, with concentration 5-10 g/cubic decimetre under minimal duration of pauses in irrigation, density of irrigation 70 cubic

decimetres/t, using rhythmic regime of removal and substitution of solutions (20-30 % from initial volume of leaching solution);

-on the second stage after zinc leaching, to execute leaching of the lead with the solutions of NaCl, concentration 200 g/cubic decimetre and former regime of leaching. Under lowering of lead leaching it is recommended to use as intensifying additions hydrochloric acid in the volume of 1-2 g/cubic decimetre;

- to isolate metals from solutions after leaching of: iron(III) from sulphate solutions - by hydrolytic method, zinc - by precipitation from sulphate solutions by sodium carbonate and lead - from chloride solutions - by precipitation with calcium oxide in the form of hydroxychloride.

Theoretical and practical (percolative leaching) investigations were laid at the basis of offered technological scheme of selective isolation of zinc and lead by the method of underground leaching.

Studies in the field of processing of sulphide lead-zinc intermediary products of enriching, i.e. physical-chemical laws of the process of sulphatization of sulphides of heavy non-ferrous metals and iron by concentrated sulphuric acid the base of which are thermal investigations of sulphatization of sulphides of minerals: galenite (PbS), sphalerite (ZnS), pyrite (FeS₂) and chalcopyrite (CuFeS₂), are also given in this monograph.

Temperatures of maximal degree of sulphatization of sulphides of zinc, lead, pyrite and chalcopyrite which determine the possibility of selective separation of metals during processing of lead-zinc intermediary products, are defined.

For the first time kinetic reactions of sulphatization of sulphides of lead, zinc, pyrite, chalcopyrite with concentrated sulphuric acid were studied at non-isothermal regime using the curves of the change of rate and weight (DTG, TG) of thermal analysis.

Complex physical-chemical investigations of sulphatization of sphalerite, pyrite, chalcopyrite by concentrated sulphuric acid have exposed a row of sulphides in accordance with the decrease of reaction ability in relation to the concentrated sulphuric acid, have helped in revealing of the processes of phase transformations and explanation of the mechanism of sulphate formation of galenite and sphalerite in non-isothermal regime.

Rational technological scheme of processing of lead-zinc intermediary products with their preliminary sulphatization with concentrated sulphuric acid is developed on the base of received physical-chemical laws of sulphatization of

sulphides of lead, zinc, pyrite and chalcopyrite and a new installation for the sulphurization is offered which in comparison with the existing furnaces of fluidized bed, allows to improve sanitary-hygienic conditions of labor, to decrease the expenditure of reagents, to concentrate SO in exhausting gases suitable for the sulphuric acid production and to reduce dust entrainment with gases up to a minimum.

Semi-industrial installation - equipment for sulphatization, has passed approval during semi-industrial tests of the technological scheme of processing of intermediary products of ore enriching from deposit of Zhairem.

Thus physical-chemical laws have been studied and problems of processing of dump lean, unconditioned, lost in the depth lead-zinc ores have been solved by the methods of underground, heap leaching (geotechnology) and of technogenic materials - lead-zinc intermediary products of enriching with utilization of the effective method - sulphatization with concentrated sulphuric acid under 260-270 °C.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Beysembaev B.B., Kayirbaeva Z.K., Muhtybaev H.G., Katkov J.A., Gorkun V.I.* Thermal study of sulphate formation during interaction of sulphuric acid and polysulphide materials //International Conference on thermal analysis. - Amsterdam, 1985. - P. 743-746.
2. *Biegler T, Dag Rand, I.Woods.* // J. Electroanal. Chem. - 1975. - V. 60. - C. 151.
3. *Bierrum J., Sillen L., Schwarzenbach V.* Stability constants. Chem.Soc.L. - 1958. - P. 11.
4. *Bryner I.C. e.a.* Microorganism in leaching sulphide minerals // Industrial and Engineering Chemistry. - 1954. - V. 46.
5. *By Glen, Reed E.D.* Controlling uranium solution mining operations // Mining Congress Journal. - October 1978. - V. 64. - № 10. - P. 147-150.
6. *Calmon C.E.* Processing of molybdenum-uranium ore from the Pores de Calds plateau Recovery uranium. - Vienna, 1971. - P. 67-78.
7. *Can. Metall Q.* - 1971. - № 10. - P. 57.
8. *Can. Mining and Met. Bull.* - 1981. - Vol. 54, № 589. - P. 381-382.
9. *Duggan E.* Leaching of uranium and vanadium ores on the Colorado Plateau // Mines Magazine. - 1954. - № 6. - P. 50, 64-88.
10. *Duncan D.V., Frussel R.C.* Advances in the microbiological leaching of sulphide ores // Canadian Metallurgical Quarterly. - 1964. - № 3. - P. 43.
11. *Duncan D.V.* Recent advances in the microbiological leaching of sulphides // Traus. Awer Inst. Mining Engineers. 1967.
12. *Ehmed S.M.* The use of a cutopherometer in electrophoretic studies of minerals and of mineral leaching bacteria // Techn. Bull. - 1971. - 140 P.
13. *Ehrlich H.L.* Bacterial ecology of certain minerals // Bacteriological Proceedings. - 1964. - V. 54. - P. 245-248.
14. *Engineering and Mining Journal.* - 1974. - V. 175. - № 7. - P. 67-69.
15. *Fisher D.* Factorial design in the study of acid and leaching of pegmatite uranium ores // Canad J. Chem. Engng. - 1964. - V. 39. - P. 139.
16. *Gunter Volf.* Bacterielles Laugen // Neue Beigbautechn. - 1975. - № 4. - P. 303-311.
17. *Heap leaching advance* // Canadian Mining J. - 1974. - № 11. - P. 12.
18. *Horowitz H.H., Metzger G.* A New Analysis of Thermogravimetric Traces //Analyt. Chem. - 1963. - № 10. - P. 1464-1468.
19. *Hydrometallurgy.* - 1983. - Vol. 10, № 4. - P. 243-255.
20. *In situ leaching-pilot plant tests on copper extraction* // Mining Mag. - 1971. - V. 125. - № 1. - P. 27-29.
21. *Khlystov A.S., Gorkun V.I., Pelmenstein B.Ja., Beysembaev B.B.* Study of sulphatation of chalcopyrite and pyrite by Mossbauer spectroscopy //International Conference on the applications of the Mossbauer Effect - Budapest, 1989. - J*fe 12K> 34a.
22. *Kinoshita Hideo.* A method of refining of uranium ore in Japan. Tokyo, 1966. - P 20..

23. *Lerche Reinhard, Steppke H.Dieter.* Versuche zur In-situ Laugung von Erzresteuim Alten Lager des Erzbergwerks Rammelsberg bei Goslar// *Erzmetall.* - 1983. - V. 36. - № 11.- S. 539-545.
24. *Lugvitz E.* Die geologische Zusammenhang von Vegetation und Goldlagerstätten // *Pract. Geol.* - 1970. - S. 71.
25. *Malouf E.E., Prater J.D.* Nev technology of leaching vaste dumps // *Mining Congress J.* - 1962.-V. 48.- № 11.- P.82.
26. *Malouf E.E., Praters J.D.* Role of bacteria in the alteration of sulphide minerals // *Jom. Metals.* - 1961. - V. 13. - № 353.
27. *Michel P.* Traitement des minerales a faue teneuer // *Vashington D.C.* - 1975. - P. 19
28. Patent 3262741 USA, Cl.229-4. Solution mining of potassium chloride / *Edmonds B.P., Varms J.B.* (Pitsburg Plate Glass Co). 1965.
29. Patent 53782 German /*Hoepfner C.* 1888.
30. Patent 704640 USA // *Hoepfner C.* 1902.
31. Peaceful Nuclear Explosions IV, Programm of Technical Commitee. Vienna, 20-24 January, 1975. - P. 157-282.
32. *Schneider W, Schwab B.* /Производство цинка из вторичных материалов// *Erzmetall.* - 1998. - 51, №4. - С. 266-272.
33. *Silverman M.P., Ehrlich H.L.* Microbiol, formation and degradation of minerals // *Advances Appl. Microbiol.* - 1964. - V. 5. - № 153.
34. *Silverman M.P., Lundgren D. V.* Studies on the hemolitotrophic iron bacterium *Ferrobacillus ferrooxidans* // *J.Bacteriol.* - 1959. - V. 17. - № 642.
35. *Sirear S.E., Viles D.B.* // *J. Electrochem. Soc.* - 1960. - V. 107. - P. 164.
36. *Taylor J.H., Vhelan PE.* The leaching of cupreous pyrites and the prezipitation of copper at Rio-Tinto // *Spain-Trans. Inst. Mining Metals.* - 1943. - V. 52. - № 36. - P. 12-15.
37. Underground uranium ore leuching // *Mining Mag.* - 1971 - V. 124. - N° 2. - P. 117.
38. Vestem Mining copstd // *Canadien Mining J.* - 1974. - № 11.
39. *White L.* In situ leaching opens nev uranium reserves in Texas // *Engineering Min.J.* - 1973. - V. 176. - P. 73-80.
40. Vierling. // *Bull. Soc. Chem. France.* 4096,1972.
41. А.с. 105372 СССР, МКИ С22В 3/00 /*Гецкин Л.С., Батюк А.Г., Лейзерович Г.Я.* (СССР).
42. А.с. 1123296 СССР, МКИ С22В 3/00. Способ сульфатизации сульфидных полиметаллических материалов //*Б.Б. Бейсембаев, Ю.Н. Менжулин, Ю.А. Катков, Х.Г. Мухтыбаев, А.Я. Косилло, В.И. Горкун, Б.Н. Алмагамбетов* (СССР). - 6 с. (ДСП).
43. А.с. 1241715 СССР, МКИ С22В 3/02. Устройство для сульфатизации /*Б.Б. Бейсембаев, Ю.Н. Менжулин, Х.Г. Мухтыбаев, Г.И. Кобзарь, В.И. Горкун, Ю.А. Катков, А.Я. Косилло* (СССР). - 4 с.: ил. 3 (ДСП).
44. А.с. 1330198 СССР, С22В 3/00. Способ выщелачивания сульфидных руд / *Бейсембаев Б.Б., Говядовская О.Ю., Менжулин Ю.Н., Катков Ю.А., Тыныбеков М.И., Бекмолдинов С.К.* Заявл.18.11.85. Опубл. 15.8.87. № 30.
45. А.с. 510842 СССР, МКИ С22В 5/02. Способ непрерывной плавки сульфидных

материалов /Ванюков А.В., Мечев В.В., Быстров В.П. и др. (СССР).

46. А.с. 528263 СССР, МКИ С22В . Способ получения окислов железа / Жинкин Д.Я., Шапатов А.С., Киреева Л.В. Заявл. Опубл. В Б.И. - № 34. - 1976. - с.48.

47. А.с. 700462 СССР, МКИ С 02 5/02. Способ очистки от железа цинксодержащих сульфатных растворов /Т.В. Стельмах, Б.П. Мацевский, Ю.А. Катков, А.М. Кунаев, Б.Б. Бейсембаев. Опубл. Б.И. № 44. - 1979.

48. *Абланов А.Д., Ткаченко О.Б., Карташева Л.А.* Солевой метод переработки руд Николаевского месторождения // Сб. Комплексная переработка полиметаллического сырья. - М.: Металлургия, 1965. - С. 27-32.

49. *Авдеева А.В.* Получение серы из газов. - М.: Металлургия, 1977. - 174 с.

50. Автоклавные процессы в цветной металлургии. - М.: Металлургия, 1969. - 349 с.

51. *Агахан Т.А.* Основы теории ошибок. - М.: Наука, 1972. - 170 с.

52. *Аграчева Р.А., Вольский А.Н., Егоров А.М.* Исследование способа переработки сульфидных свинцово-цинковых концентратов с применением растворов феррихлорида // Изв. АН СССР. Металлургия и топливо. - 1959. - № 3. - С.37-46.

53. *Алексеев В.Н.* Курс качественного химического полумикроанализа. - М., 1962. -316 с.

54. *Амелин А.Г.* Производство серной кислоты. - М.: Химия, 1967. - 472 с.

55. *Аренс В.Ж.* Подземная выплавка серы. М.: Недра, 1972. - 264 с.

56. *Ахумов Е.И., Васильева В.В.* О выщелачивании карналитов через буровую скважину по способу проф. Н.И. Преображенского // Калий. - 1932. - №№ 5, 6.

57. *Бабко А.К., Пилипенко А. Т.* Фотометрический анализ. Общие сведения и аппаратура. - М.: Химия, 1968. - 387 с.

58. *Батлер Д.Н.* Ионные равновесия. - Л.: Химия, 1973. - 446 с.

59. *Бахуров В.П., Вечеркин С.Г., Луценко И.К.* Подземное выщелачивание урановых руд. - М.: Атомиздат, 1969. - 151 с.

60. *Башкиров Б.Г.* Новейшее минералообразование и физико-химические изменения руд и горных пород месторождения Текели. - М.: Недра, 1976. - 131 с.

61. Безотходная технология переработки полезных ископаемых: Труды Всесоюзного совещания. - М. ИПКОН АН СССР. - 1979. — С. 140-141.

62. *Бейсембаев Б.Б., Горкун В.И.* и др. Гидрометаллургическая технология переработки промпродуктов труднообогатимых свинцово-цинковых руд //Цветная металлургия.- 1992. - № 3.

63. *Бейсембаев Б.Б.* Переработка забалансовых сульфидных свинцово-цинковых руд методом перколяционного выщелачивания // Комплексное использование минерального сырья. - 1983. - № II. - С.26-30.

64. *Бейсембаев Б.Б., Говядовская О.Ю., Кенжалиев Б.К., Койжанова А.К.* О растворимости сульфата свинца в системах $PbSO_4-NaCl-HCl-H_2O$ и $PbSO_4-NaCl-H_2SO_4-H_2O$ // Теория и практика геотехнологических процессов извлечения цветных и благородных металлов. Сборник ИМнО НЦ КПМС МН-АН РК. — Алматы. 1993. — С. /0-73.

65. *Бейсембаев Б.Б., Говядовская О.Ю., Кенжалиев Б.К., Койжанова А.К.* Перколяционное выщелачивание свинцово-цинковой руды месторождения Коксу // Теория и практика геотехнологических процессов извлечения цветных и благородных металлов. Сборник ИМиО НЦ КПМС МН-АН РК. - Алматы. 1993. - С. 78-93.

66. *Бейсембаев Б.Б., Горкун В.И.* и др. Гидрометаллургическая переработка коллективных промпродуктов флотации труднообогатимой свинцово-цинковой руды с предварительной их сульфатизацией // Комплексное использование минерального сырья. - 1989. - № 1. - С. 87-89.

67. *Бейсембаев Б.Б., Горкун В.И.* и др. Исследование процесса сульфатизации сульфидов тяжелых цветных металлов с применением физических методов анализа // Комплексное использование минерального сырья. - 1993. - №1.

68. *Бейсембаев Б.Б., Горкун В.И.* и др. Комплексная переработка промпродуктов труднообогатимых свинцово-цинковых руд по малоотходной гидрометаллургической технологии // Комбинированные малоотходные процессы комплексной переработки труднообогатимых руд и продуктов тяжелых -цветных металлов: Тез. докл. Всесоюз. научно-техн. совещ. - М., 1989. - С. 34-35.

69. *Бейсембаев Б.Б., Горкун В.И., Катков Ю.А., Менжулин Ю.Н.* Новый метод сульфатизации сульфидных свинцово-цинковых промпродуктов // Тр. ИМиО АН КазССР /Новое в теории и практике металлургии цветных и редких металлов. - Алма-Ата, 1988.-С. 113-120.

70. *Бейсембаев Б.Б., Каирбаева З.К., Мухтыбаев Х.Г., Горкун В.И.* и др. О сульфатообразовании при переработке промпродуктов обогащения концентрированной серной кислотой // Комплексное использование минерального сырья. - 1984. - № 4. - С. 30-33.

71. *Бейсембаев Б.Б., Катков Ю.А., Мухтыбаев Х.Г., Горкун В.И.* Гидрометаллургическая переработка коллективных промпродуктов обогащения жайремской руды способом сульфатизации концентрированной серной кислотой // Научно-технические проблемы комплексного использования полезных ископаемых: Доклад научн.-техн. совещ. - Алма-Ата: Наука, 1984. - Ч. II. - С. 103-105.

72. *Бейсембаев Б.Б., Катков Ю.А., Мухтыбаев Х.Г., Горкун В.И.* и др. Комбинированная схема переработки отвальных хвостов обогащения руд цветных металлов // Интенсификация процессов вскрытия и выщелачивания при переработке трудноперерабатываемого сырья цветных и редких металлов: Тез. докл. Всесоюз. научн. - техн. совещ. - М., 1984. - С. 17-18.

73. *Бейсембаев Б.Б., Катков Ю.А., Тыныбеков М.И., Говядовская О.Ю., Горкун В. И.* Осаждение цинка из сульфатных растворов после перколяционного выщелачивания // Физико-химические основы бессточной технологии переработки полезных ископаемых: Тез. докл. Всесоюз. совещ. - Алма-Ата, 1981. - С. 25-26.

74. *Бейсембаев Б.Б., Тыныбеков М.И., Катков Ю.А., Говядовская О.Ю.* Определение оптимальной концентрации хлористого натрия в растворе при перколяционном выщелачивании // Комплексное использование минерального сырья. - 1975 - № 6. - С. 40-41.

75. *Беликов В.В., Кунаев В.А., Гросман Л.И.* Гидрометаллургическая переработка медно-свинцовых промпродуктов // Цветные металлы. - 1975. - № 6. - С. 82-84.

76. *Берг Л.Г.* Введение в термографию. - М: АН СССР, 1961. - 368 с.

77. *Большой Алтай: Сб. науч. тр. - М.: АН СССР, 1936. - № 2. - С. 486, 499.*

78. Вакууль Х. Практическая металлография. Методы приготовления образцов. - М.: Металлургия, 1988. - 320 с.

79. Ванюков А.В. Перспективы развития плавки в жидкой ванне различного сырья // Цветные металлы. - 1985. - № 9. - С. 7-12.

80. Вейц Б.И. Минералогия главнейших месторождений и рудопоявлений Текелайской зоны Джунгарского Алатау. - Алма-Ата. - Наука. - 1972. - 173 с.

81. Викторов М.М. Графические расчеты в технологии неорганических веществ - Ленинград: Химия, 1972. - 464 с.

82. Владимиров Л.П. Термодинамические расчеты равновесия металлургических реакций. - М.: Металлургия, 1970. - 528 с..

83. Воган Д., Крейг Дж. Химия сульфидных минералов: Пер. с англ. - М • Мшз 1981.-575 с.

84. Водлазов Л.И., Степанова Л.М., Ласкорин Б.П., Гольяжкова Р.И. Превращение сульфата натрия в растворы серной кислоты и нитрата натрия // Исследования в области неорганической технологии / Сб. статей. - Л.: Наука, 1972. - С. 274-278.

85. Галимов М.Д., Кирр Л.Д., Стегин Б.В., Заполова К.Ф. Поведение мышьяка и редких элементов при окислительном обжиге и сульфатизации пылей и возгонов // Цветные металлы. - 1961. - № 12. - С. 61-67.

86. Галкин П.С., Голованов Г.А. и др. Применение химико-металлургических методов при обогащении труднообогатимых руд // Процессы вскрытия, химического обогащения и выщелачивания трудноперерабатываемого сырья цветных и редких металлов: Тез. докл. научно-техн. совещ. - Новосибирск, 1987. - С. 9-10 (ДСП).

87. Галков А. С., Клименко В.П., Истомин С.П. Новые направления получения фтористых солей для алюминиевой промышленности. - М.: ЦНИИЦветмет экономики и информации, 1978. - 37 с.

88. Гарнер В. Химия твердого состояния. - М.: ИЛ., 1961.

89. Гецкин Л. С., Батюк А.Г., Цыб П.П. и др. Освоение процесса сульфатизации свинцовых пылей // Цветные металлы. - 1959. - № 10. - С. 35-42.

90. Гецкин Л.С., Батюк А.Г., Цыб П.П. и др. Переработка пылей свинцового завода методом сульфатизации // Сб. научных трудов / ВНИИцветмет. - М.: Научно-техн. изд. литер, по черной и цветной металлургии, 1958. - С. 44-68.

91. Гецкин Л.С., Маргулис Е.В., Бейсейеева А.И., Ярославцев А. С. Исследование гидrolитического осаждения железа в форме ярозитов из сульфатных растворов // Известия вузов. Цветная металлургия. - 1975. - № 6. - С. 40-44.

92. Гидрометаллургия: Доклады II международного симпозиума по гидрометаллургии / Под ред. академика Ласкорина Б.Н. - М.: Металлургия, 1978. - 106 с.

93. Гинзбург И.И., Ольшанский Я.И., Беляцкий В.В. Исследования по экспериментальной и технической петрографии и минералогии. ИГЕМ - Изд АН СССР 1961.- 59 с. Голомзик А.И. Применение бактериальных методов выщелачивания цветных металлов из руд месторождений Урала // В кн. Применение бактериального метода выщелачивания цветных металлов из забалансовых руд. - М.: Недра, 1968. - С. 91-97.

94. Голомзик А.И. Результаты термодинамической оценки и экспериментальной проверки процесса селективной сульфатизации медно-цинковых промпродуктов, полученных в процессе доводки фабричных концентратов // Цветные металлы. — 1963. - № 3. - С. 10-14.

95. Голомзик А.И., Михайлов Г.Л., Абакумов В.В. Состояние и задачи исследований и

освоения технологии микробиологического выщелачивания руд // В кн. “Экология и геохимическая деятельность микроорганизмов”. - Пушкино -на- Оке: Изд. Научи. Центра биологических исследований АН СССР, 1976. - С. 77-82.

96. Горкун В.И., Бейсембаев Б.Б. и др. Гидрометаллургическая переработка коллективных труднообогатимых промпродуктов с предварительной их сульфатизацией // Применение химико-металлургических методов обогащения полезных ископаемых: Тез. докл. Всесоюз. совещ. — Караганда, 1987. — С. 53-54.

97. Горкун В.И., Бейсембаев Б.Б. и др. Комплексная переработка промпродуктов труднообогатимых Жайремских свинцово-цинковых руд с извлечением свинца и цинка в виде товарных продуктов // Комплексное использование минерального сырья. - 1995.- № 1.-С. 55-57.

98. Горкун В.И., Бейсембаев Б.Б. Механизм сульфатообразования при взаимодействии сульфидов свинца и цинка с концентрированной серной кислотой в неизотермическом режиме // Комплексное использование минерального сырья. - 1995.- № 2.

99. Горкун В.И., Бейсембаев Б.Б., Ключников Ю.Ф. и др. Физико-химические исследования сульфатообразования при взаимодействии серной кислоты с полисульфидными материалами // IX Всесоюз. совещ. по кинетике химич. реакций в твердом теле: Тез. докл. - Черноголовка, 1986. - Ч. 1. С. 171.

100. Горновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. - Киев: Наукова думка, 1974. - 306 с.

101. Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений. - М.-Л.: Химия, 1966. - 632 с.

102. Громов Б.В., Дертчев Д.И. О переработке полиметаллических руд и концентратов методом сульфатизации // Цветные металлы. - 1947. - № 1. - С. 27-29.

т. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. - М.: Высшая школа, 1975. - 416 с.

105. Жубанова Н.Х. Кинетика и механизм окисления сульфида свинца: Автореферат дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук. - Алма-Ата, 1989. - 23 с.

106. Звягинцев О.Е. Геохимия золота. - М.: АН СССР, 1941. - 113 с.

107. Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Беляевская Л.В. Теория гидрометаллургических процессов. - М.: Металлургия, 1983. - 423 с.

108. Зеликман А.Н., Крейн О.Е., Самоснов Т.В. Металлургия редких металлов. - М.: Металлургия. 1978. - 560 с.

109. Иванов В.И., Нагирняк Ф.И. Интенсификация выщелачивания медно-сульфидных материалов тионовыми бактериями // Цветные металлы. -1962. - № 8. - С. 30-36.

110. *Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розанова Е.Л.* Термический анализ минералов и горных пород. - Л.: Недра, 1974. - 398 с.
111. *Иорданов Хр.* И Минное дело и металлургия. - 1962. - № 1. - С. 38-40,
112. *Иорданов Хр.* // Техника. - 1962. - № 2. - С. 68-69.
113. Исследования в области химии и технологии минеральных солей и окислов- Сб. научн. тр. - М.: Наука, 1965. - С. 97-101, 156-161.
114. *Истомин А.И., Лебедев К.Б., Туманова Л.В.* Кондиционирование оборотных вод при создании бессточных систем водопользования //Цветная металлургия Бюл НТИ.-1987.-№3.-С. 50-54.
115. *Каирбаева З.К., Бейсембаев Б.Б., Мухтыбаев Х.Г., Горкун В.И.* Определение кинетических параметров сульфатообразования термоанализом //IX Всесоюзн. совещ по термическому анализу: Тез. докл. - Ужгород, 1985. - С. 263-264.
116. *Каирбаева З.К., Гринман И.Г., Мухтыбаев Х.Г.* и др. Термогравиметрические исследования кинетики сульфатообразования природных сульфидных материалов //Комплексное использование минерального сырья. — 1987. - № 6. — С 33-37
117. *Калабин А.И.* Добыча полезных ископаемых подземным выщелачиванием и другими геотехнологическими методами. - М.: Атомиздат, 1981. - 304 с.
118. *Каравайко Г.И., Кузнецов С.И., Голозвик А.И.* Роль микроорганизмов в выщелачивании металлов из руд. - М.: Наука, 1972. - 248 с.
119. *Карапетьянец М.Х., Карапетьянец М.М.* Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. - М.: Химия, 1968. — 470 с
120. *Карякин Ю.В., Ангелов Н.Н.* Чистые химические вещества. - М., 1974. - 100 с
121. *Кенжалиев Б.К., Гзядовская О.Ю., Койжанова А.К.* Исследование растворимости $PbSO_4$ в хлоридных и сульфатно-хлоридных растворах // Комплексное использование минерального сырья. - 2000. - № 3-4. - С. 40-46.
122. *Клец В.Э., Выгода Р.М., Сериков А.П.* Выщелачивание в солях железа полиметаллических сульфидных концентратов и полупродуктов // Тр. Иркутского политехнического института. - 1963. - Вып. 18. - С. 26-30.
123. *Кондратьев В.Н.* и др. Механизм окисления монооксида серы //Физическая химия. - 1944. - Т. XVIII. - Вып. 3-4. - С. 102-110.
124. *Косовер В.М., Грейвер Т.Н., Николаев Ю.М., Позняков И.В.* Применение сульфатизации в технологических процессах цветной металлургии. - М.: Минцветмет СССР. ЦНИИЦветмет экономики и информатики, 1964. - Вып. 2. - С. 24-25.
125. Краткий справочник физико-химических величин / Барон Н.М., Квят Э И Подгорная Е.А., Пономарева А.М., Равдель А. А., Тимофеева З.Н. - Л.: Химия 1967 - 230 с.
126. *Кузнецова З.Г.* Зарубежный опыт применения микробиологических методов для извлечения урана из бедных руд. - Успехи микробиологических методов для извлечения урана из бедных руд // Успехи микробиологии. - 1970. - № 6. - С. 43-51
127. *Кузьминых И.Н., Яхонтова Е.А.* Действие раствора сульфата окиси железа на сульфид цинка // ЖПХ. - 1950. Т. XXIII. - № 11. - С. 1121-1127.
128. *Кузьминых И.Н., Яхонтова Е.А.* Мокрое извлечение цинка из смеси сульфидов // ЖПХ. - 1950. -Т. XXIII. -№ 11. - С. 1142-1149.

129. Куленов А.С, Санников Ю.И., Слободкин Л.В., Ушаков Н.Н. Процесс КИВЦЕТ - уникальная технология плавки сырья, содержащего свинец, цинк, и/или медь // *Erzmetall.* — 1998. — 51, №4. - С. 273-279.
130. Кунаев А.М., Бейсембаев Б.Б., Катков Ю.А. Подземное выщелачивание свинцово-цинковых руд. - Алма-Ата: Наука, 1986. -208 с.
131. Кунаев А.М., Бейсембаев Б.Б., Тыныбеков М.И., Говядовская О.Ю. Определение рациональной технологической схемы переработки сульфидной свинцово-цинковой руды // Комплексное использование минерального сырья. - 1984. - № У. - и и-м.
132. Кутер Дж. Бактериальное выщелачивание бедных медных и кобальтовых руд. - М.: Металлургия, 1971. - 137 с.
133. Лайнер Ю.А. Комплексная переработка алюминийсодержащего сырья кислотными способами. - М.: Наука, 1982. - 208 с.
134. Лакерник М.И. Электротермия в металлургии меди, свинца и цинка. М.. Металлургия. - 1964. - 218 с.
135. Лебедев КБ, Петрухина Л.В., Бейсембаев Б.Б., Катков Ю.А., Горжун В.И. Применение сульфатизирующего обжига для переработки промпродуктов обогащения // Процессы вскрытия, химического обогащения трудноперерабатываемого сырья цветных и редких металлов: Тез. докл. Всесоюз. научн.-техн. совещ. - Новосибирск, 1987.-С. 15.
136. Листова Л.П., Бондаренко Г.П. Растворение сульфидов свинца, цинка и меди в окислительных условиях. - М.: Наука, 1967.- 160 с.
137. Ляликова Н.И. Окисление сульфидов культурой *Thiobacillus ferrooxidans* // Тр. Московского общества испытателей природы. - 1966. - Т. 24. - С. 52-59.
138. Манюхин А.П., Губайдулина А.В., Лавшук В.В. и др. Комплексная переработка сульфидных золотосодержащих концентратов с использованием сульфатизации / Научные труды /Иргиредмет. - 1977.- Вып. 31.-С. 75-79.
139. Масленицкий Н.Н., Беликов В.В. Химические процессы в технологии переработки труднообогатимых руд. - М.: Недра. 1985. — 200 с.
140. Мещерякова Т.В., Топор Н.Д. Определение термической устойчивости твердых неорганических соединений и минералов термогравиметрическим методом // Вестник Московского университета. - 1967. - № 3. - С. 73-78^
141. Миронов В.Е. ИЖ. Неорганическая химия. - 1961. - Т. 6. - О. 4У0.
142. Миронов В.Е. ИЖ. Неорганическая химия. - 1961. - Т. 6. - С. 659.
143. Миронов В.Е. ИЖ. Координационная химия. - 1980. - Т. 6. - № 7. - С. 1034-1036.
144. Миронов В.Е., Кульба Ф.Я., Федоров В.А. ИЖ. Неорганическая химия. - 1964. - Т. 9. - С. 1641.
145. Миронов В.Е., Кульба Ф.Я., Федоров В.А. ИЖ. Неорганическая химия. - 1964 - Т 9. - С. 12138.
146. Миронов В.Е., Кульба Ф.Я., Федоров В.А., Тихомиров О.Б. //Ж. Неорганическая химия. - 1963. - Т. 8. - С. 2536.
147. Миронов В.Е., Федоров В.А. // Ж. Неорганическая химия. - 1963 - Т. У, -С.1Ъ2У.
148. Митяев А.Н. Напорный комплекс подземных вод и колодцы // Изв. АН ОШ. ОНТ.

- 1947. - № 9. - С. 48-52.

149. *Набойченко С.С.* Автоклавная переработка цинково-медных промпродуктов // Цветная металлургия. Бюл. НТИ. - 1971. - № 3. - с. 32-36.

150. *Налбандян А.Б.* Теория цепных разветвленных реакций // Цепные реакции и их роль в науке и технике. - М., 1966. - С. 22-42.

151. *Некрасов Б.В.* Курс общей химии. - М., 1961. - 973 с.

152. *Некрасов Б.В.* Основы общей химии. - М.: Химия, 1974. - Т. I. - 655 с.

153. *Остроушко И.А.* Исследования по извлечению металлов из руд, оставленных в отработанных пространствах Садонского месторождения. - Фонды СКГМИ. - 1969.

154. *Остроушко И.А., Остроушко Р.И.* Выщелачивание свинца и цинка из сульфидных руд. - Орджоникидзе. ИР. - 1976.

155. П.П. РК 3823., пр. 16.08.94. МКИ С 22В 3/00. Оп. 16.09.96.

156. *Паздников П.А.* и др. // Сборник статей "Новые методы извлечения элементов из медно-никелевых концентратов". Труды УФАН АН СССР. - 1959. - Вып. 6. - 128 с.

157. *Паздников П.А.* О подземном выщелачивании медно-колчеданных руд // Цветная металлургия. - 1965. - № 22. - С. 6-10.

158. *Паздников П.А., Дынькина С.Е., Лесина Л. Т.* Эффективные реагенты для выщелачивания медно-колчеданных руд // Труды Института металлургии. - Свердловск 1966. - Вып. 9. - С. 48-53.

159. Пат. 5248329 США, МКИ С22В 11/04. Бактериальное выщелачивание тяжелых металлов /Rusin Patricia A., Sharp James E. - Заявл. 26.02.93; Оpubл. 28.09.93.

160. Пат. 66748, СРР, МКИ С22В 3/00, 3/02. Способ и устройство непрерывной сульфатизации полезных ископаемых /Нидеркорн И. (СРР).

161. Патент 0113649, ЕПВ, МКИ С22В 3/00, 11/04, 13/04. Способ обработки комплексных концентратов сульфидных руд /Boliden Aftiebolag (Швеция).

162. Патент 126679 Норвегии, МКИ СОЮ 9/06, С22В 19/26 1973

163. Патент 4541993 США, МКИ С01 53/10, 423/27. Сульфатизация сульфидов цветных металлов /Narrgran Daniel (США).

164. Патент 55684 Финляндия, МКИ С22В 3/00. Способ отделения ценных компонентов из анодного шлама /Heimala S.O., Huvarinen J., Kinnunen J. Р.Е. (Финляндия).

165. *Петрашень В.И.* Качественный химический анализ. - М., 1948. - 210 с.

166. *Пилипенко А.Т., Починюк В.Я., Серета И.П.* Справочник по элементарной химии. - Киев: Наукова думка, 1980. - 542 с.

167. *Плесков Ю.В., Фишиновский В.Ю.* Вращающийся дисковый электрод - М ■ Наука, 1972.- 344 с.

168. *Позин М.Е.* Технология минеральных солей. - М., 1974. - 709 с.

169. *Поллинг Л.* Общая химия: Пер. с англ. - М.: Мир, 1964. - 583 с.

170. *Польвянский И.Р.* Кислород и природный газ в металлургии свинца. - Алма-Ата: Наука, 1976. - 372 с.

171. *Полькин С.И., Адамов Э.В., КимД.Х.* Селективное извлечение меди и мышьяка из бактериального раствора и его регенерация // Цветные металлы -1972 - № 3 - С. 17-22.

172. *Полькин С.И., Адамов Э.В., Панин В.В.* Бактериальное выщелачивание руд и

- труднообогатимых мышьяксодержащих полупродуктов // Цветные металлы. - 1972. - ^ С 7 13
173. *Полькин С.И., Адамов Э.В., Панин В.В.* Технология бактериального выщелачивания цветных и редких металлов. - М.: Недра. - 1982. - 288 с.
174. *Полькин С.И., Каравайко Г.И., Таужнянця З.А.* Применение бактерий при выщелачивании мышьяка и меди из оловосодержащих руд и продуктов // Цветная металлургия. - 1969. - № 6. - С. 27-34.
175. *Пономарева ЕЖ, Свирчевская Е.Г.* Щелочной способ переработки полиметаллического сырья // Труды Института металлургии и обогащения АН КазССР. -1959. - т. 1. - С. 53-58.
176. *Поротникова Т.П., Кочерова Е.К., Моисеев В.Е.* и др. Извлечение скандия и лантана сульфатизацией из шламов // Цветная металлургия. -1982. - № 4. - С. 110-111.
177. Производство тяжелых цветных металлов. Зарубежный опыт // Экспресс-информация. - 1986. - Вып. 6.
178. *Прокушев Г.А., Стрельникова РЖ, Музгина В.С., Ташкалов В.Р.* Перспективы использования отходов производства для закладочных работ на Текелийском руднике // Комплексное использование минерального сырья. - 1988. - С. 71-76.
179. *Пыжов С.С., Макарова С.Н.* Автогенные процессы в производстве свинца // Цветные металлы. - 1983. -№ 8. - С. 37-40.
180. *Реми Г.* Курс неорганической химии Пер. с нем. - М.: ИЛ, 1963. - Т. I. - 920 с.
181. *Реми Г.* Курс неорганической химии. - М.: Мир, 1966. - Т. 2. - 836 с.
- 182 *Ротинский С.З., Тодес О.М.* Кинетика превращений парцелированных тел // Известия Академии наук СССР. ОХН. - М. Изд. АН СССР, 1940. - № 4. - С. 475-490.
183. *Рождественская З.Б., Симеон Т.Ф., Морозов Л.Г.* // Химия и химическая технология. Сб. МВиССО КазССР. - Алма-Ата, 1967. - Вып. 6.
184. *Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А.* Теоретическая электрохимия. - Л.: Химия, - 1981. - 423 с.
185. *Рышкин М.Я., Горячкин В.И., Синельщикова Е.Н., Митрофанов СЖ.* Пути повышения качества концентратов при обогащении медно-цинковых руд // Цветная металлургия Бюл. НТИ. - 1965. - № 11. - С. 16-17.
186. *Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф.* Термодинамические свойства веществ. Справочник. - Л.: Химия, 1977. - 34 с..
187. *Салли А.Х.* Марганец: пер. с англ. - М.: Металлургия, 1959. - 295 с.
188. *Сасс-Тисовский Б. А.* Производство соды. - Вып. 1. Кальцинированная сода. - Ленинград, 1932. - 390 с.
189. *Свешников Г.Б.* Электрохимические процессы на сульфидных месторождениях. - Л., 1967. - 160 с.
190. *Свешников Г.Б., Кедринский И.А.* // Вестник ЛГУ. - 1963. - X° 2.
191. *Серба Н.Г., Козьмин Ю.А., Постунова Н.П., Куленова ЛЖ.* Извлечение мышьяка из отходов свинцовых заводов // Сб. научн. тр. ВНИИцветмета / Пути улучшения охраны окружающей среды в свинцово-цинковой подотрасли. - Усть-Каменогорск, 1986.-С. 15-21.
192. *Скорчелетти В.В.* Теоретическая электрохимия. - Л.: Химия, 1974. - 56/ с.
193. *Снурников А.П.* Гидрометаллургия цинка. - М.: Металлургия. -1981. - 384 с.

194. *Снурников А.П., Юренко В.М.* Лабораторные исследования гидрометаллургической переработки медно-свинцово-цинкового промпродукта //Цветные металлы. - 1965. - № 11. - С. 77-80.
195. *Снурников А.П., Юренко В.М.* Полупромьшленные испытания гидрометаллургической схемы переработки медно-цинковых концентратов //Цветная металлургия. Бюл. НТИ. - 1965. - № 17. - С. 26-30.
196. *Соболь Н.Ф.* Гидрометаллургический способ получения свинца из сульфидных свинцовых и полиметаллических руд и концентратов за рубежом //Цветная металлургия. Бюл. НТИ. - 1978. - № 8. - С. 29-32.
197. *Соболь С.И.* Образование комплексных соединений в системе $PbCl_2-NaCl-H_2O$ и особенности их гидролиза //Обогащение и металлургия цветных металлов и методы анализа /Сб. трудов Гинцветмета. - М.: Металлургия, 1955. - Вып. 10. - С. 155-168,416.
198. *Сосновский Г.И., Бурба А.А., Ауэзова Ж.А.* Переработка железо-мышьяковистого кека щелочным методом //Цветная металлургия. Бюл. НТИ. - 1963. - № 11. — С. 29-30.
199. *Сошникова Л.А., Кутченко М.М.* Переработка медьэлектродлитных шламов. - М.: Металлургия, 1978. - 200 с.
200. Справочник по растворимости под редакцией Кафарова В.В. - Т. 3. - Кн. III. -Ленинград: Наука, 1970. - 1217 с.
201. Справочник по растворимости под редакцией Кафарова В.В. - Т. 3. - Кн. II. - Ленинград: Наука, 1969. - 1170 с.
202. Справочник по растворимости под редакцией Кафарова В.В. - Т.3. - Кн. 1. - Ленинград: Наука, 1969. - 943 с.
203. *Сычев А.П., Кестлер М.Я., Коробицын Ю.Е., Сычев Ю.А.* //Комплексная переработка цинковых кеков плавкой в жидкой ванне /Всес. н.-и. Горно-мет. институт цв. мет. (ВНИИцветмет). - Усть—Каменогорск, 1991. - С. 4-9.
204. *Сычев А.П., Чередник И.М., Поляков И.П.* Кивцэтный способ переработки полиметаллических сульфидных концентратов. - М. - 1978. - 48 с.
205. Труды 1-го Всесоюзного совещания по цветным металлам. - М. 1925. - 669 с.
206. *Тыныбеков М.И., Алмагамбетов Б.Н., Кенжалиев Б.К., Говядовская О.Ю.* Опытнo-промышленные испытания перколяционного выщелачивания свинца из сульфидной руды // Комплексное использование минерального сырья. - 1981. - № 4. - С. 27-30.
207. *Тыныбеков М.И., Катков Ю.А., Бейсембаев Б.Б.* Влияние режима вывода и замены растворов на процесс перколяционного выщелачивания свинцово-цинковой руды // Компл. исп. мин. сырья. - 1979. - № 1. - С. 52-59.
208. *Фиалко М.Б.* Неизотермическая кинетика в термическом анализе. - Томск, 1981,- 110 с.
209. *Хабашин Ф.* Основы прикладной металлургии. Гидрометаллургия: пер. с англ. - М.: Металлургия, 1975. - 392 с.
210. *Хальперин Дж.* Некоторые аспекты физической химии в металлургии. Гип- роникель, 1958. - 322 с.
211. *Цефт А.Л., Духанкина Л. С.* О цементации меди и свинца из хлоркальциевых растворов // Труды ИМнО АН КазССР. - 1962. - Т. 5. - С. 52-57.
212. *Цефт А.Л.* Рациональные пути переработки сульфидных руд Джебказгана // Труды ИМнО АН Каз. ССР. - 1960. - Т. III.- С. 32-60.

213. *Цефт А.Л., Абланов А.Д., Ткаченко О.Б., Батырбекова С.А., Туленков Л.Н., Карташова Л.А.* Переработка сульфидных полиметаллических руд растворами хлорного железа //Труды ИМиО АН КазССР /Гидрометаллургия цветных металлов. - Алма-Ата, 1965.-Т. XIV.-С. 41-47.
214. *Цефт А.Л., Дуракина Л. С.* К вопросу цементации меди и свинца из высокожелезистых хлоридных растворов // Труды ИМиО АН КазССР. - 1962. - Т. 4. - С. 14-18.
215. *Цефт А.Л., Ермилов В.В. и др.* Технологическая схема гидрометаллургической переработки сульфидного коллективного концентрата // Сб. трудов ИМиО АН Каз. ССР. Гидрометаллургия тяжелых цветных металлов в хлоридных растворах. - Алма-Ата, 1969. - С. 65-72.
216. *Цефт А.Л., Ливанский Д.Н., Выгода Р.М.* Изучение кинетики растворения галенита и сфалерита // Вестник АН Каз. ССР. - 1959. - № 2. - С. 65-73.
217. *Цефт А.Л., Ливийский Д.Я., Выгода Р.М.* Растворимость цинковых и свинцовых концентратов в кислотах // Вестник АН Каз. ССР. - 1959. - № 5. -С. 34-49.
218. *Цефт А.Л., Сериков А.П.* Физико-химические основы солевого и кислотного выщелачивания сульфидных материалов // Тр. Иркутского политехнического института. - 1963. - Вып. 18. - С. 14-25.
219. *Цефт А.Л., Татарина А.А.* // Вестник АН КазССР. - 1958. - X» 8 (161). - С.7-11.
220. *Цефт А.Л., Татарина А.А.* Пути селективного извлечения железа, меди и серы из медных концентратов Центрального Казахстана // Вестник АН Каз. ССР. - 1958 - № 8. - С.33-42.
221. *Чижигов Д.М.* Хлоридный метод переработки полиметаллических руд и концентратов. - М., 1936. - 224 с.
222. *Чижигов Д.М.* Хлоридный метод переработки полиметаллических руд и концентратов. - М., 1936. - 224 с.
223. *Щадрунова И.В., Адамов Э.В., Гладышев В.П., Минеева И.А., Коркин Б.И.* Испытания комбинированной флотационно-гидрометаллургической технологии переработки труднообогатимых медно-цинковых руд //Цветная металлургия. Бюл. НТИ. - 1983. - № 13. - С. 18-20.
224. *ШпақД.Н., Исмагилов Б.В. и др.* Опытная скважинная гидродобыча руды на комбинате “Фосфорит” // Труды ГИГХС. - 1975. - Вып. 33. - С. 37-42.
225. *Эмануэль Н.М.* Кинетика окисления сероводорода //Кинетика цепных реакций окисления. - М.-Л., 1950. - С. 79-117.