

На правах рукописи

Ю. Калинин

КАЛИНИН
Юрий Олегович

**СУЛЬФИДИЗАЦИЯ ОКИСЛЕННЫХ
СВИНЦОВЫХ РУД ПОЛИСУЛЬФИДАМИ НАТРИЯ
(НА ПРИМЕРЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ДОВАТКА)**

Специальность 25.00.13 - Обогащение полезных ископаемых

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Чита - 2005

Работа выполнена в лаборатории химии и технологии природного сырья Байкальского института природопользования Сибирского отделения РАН.

Научный руководитель кандидат технических наук,
старший научный сотрудник
Гуляшинов Анатолий Никитич

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Фатьянов Альберт Васильевич

кандидат технических наук, доцент
Глотова Евгения Владимировна

Ведущая организация Государственное федеральное
унитарное предприятие Бурятский центр
региональных геологических работ
(ГФУП “Бурятгеоцентр”)

Защита диссертации состоится “23” сентября 2005 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 212.299.01 при Читинском государственном университете (г. Чита, ул. Александро-Заводская, 30, зал заседаний ученого совета)

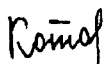
Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: **672039, г. Чита, ул. Александро-Заводская, 30, ЧитГУ, ученому секретарю диссертационного совета Д 212.299.01 Н.П. Котовой**

Факс: (3022) 26-43-93; Web-server: www.chitgu.ru; e-mail: root@chitgu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Читинского государственного университета

Автореферат разослан “22” августа 2005 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат геол.-минерал. наук



Н.П. Котова

2007-4
5779

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В числе проблем горнорудной отрасли промышленности Бурятии следует отметить: сырьевую (значительная часть запасов руд относится к труднообогатимым), технологическую (традиционные методы обогащения оказываются неэффективными), экономическую (традиционные методы обогащения не обеспечивают высокого извлечения ценных компонентов в кондиционные концентраты), и экологическую (все месторождения находятся в бассейне оз. Байкал - по традиционным технологиям выделяется большое количество сточных вод и различные отходы, загрязняющие водный и воздушный бассейны).

Технологические особенности труднообогатимых руд не позволяют решать проблемы полноты извлечения ценных компонентов и достичь высокой степени комплексного использования этого, качественно нового, технологического типа руд. Объясняется это вещественным составом руд, содержащих цветные металлы в окисленных формах, которые трудно поддаются флотации, тесной взаимной (зачастую эмульсионной) вкрапленностью, образованием значительного количества тонких частиц при измельчении и отсутствием новых флотационных реагентов, способных обеспечить селективное выделение тех или иных минералов в продукты обогащения. Вследствие неполного раскрытия минералов и отсутствия контрастности в их свойствах, при переработке таких руд традиционными методами получают концентраты низкого качества, малопригодные для дальнейшей переработки.

Анализ существующих технологий обогащения окисленных и смешанных руд тяжелых цветных металлов показывает, что более половины потерь металла в хвостах обогащения обусловлено наличием их в форме окисленных соединений. Практика применения новых флотореагентов и комбинированных схем не позволяет повысить извлечение металлов более чем на 2-3%. Предложенные в последние годы новые реагенты-собиратели дороги, а их эффективность в значительной степени зависит от соблюдения специальных условий, что достаточно сложно осуществить на практике, так как труднообогатимые окисленные руды характеризуются непостоянством состава.

Гидрохимические способы обогащения позволяют увеличить извлечение металлов до 90%. Однако эти процессы отличаются значительными удельными затратами вследствие их многостадийности, большого расхода дорогостоящих и агрессивных реагентов, а также требуют применения коррозионностойкого оборудования.

Наиболее перспективными представляются процессы направленного превращения минералов путем перевода металла из окисленной формы (сульфаты, карбонаты) в легкофлотируемую сульфидную. Существующие методы сульфидизации поверхности минерала не обеспечивают необходи-

РФ
Иркутская область
Иркутск
Иркутский институт
геологии и геохимии
им. А.А. Бочварова
2007 г. РК

мого эффекта, так как образовавшаяся сульфидная пленка на поверхности окисленного минерала легко разрушается при флотации.

Поэтому наиболее эффективным решением данной задачи является изменение минералогического состава ценных компонентов руды по флотационным свойствам путем более глубокой сульфидизации поверхности окисленного минерала полисульфидами натрия в процессе измельчения.

Диссертационная работа выполнялась по проблеме РАН "Разработка ресурсосберегающих и экологически безопасных процессов переработки минерального сырья и его отходов" (шифр 3.2.3.), в соответствии с планом научно-исследовательских работ БИП СО РАН по теме "Создание научных основ и разработка высокоэффективных химико-металлургических процессов переработки минерального и вторичного сырья" (Г.р. № 01.94.00.09.896), а также при финансовой поддержке Молодежного гранта правительства Республики Бурятия.

Основная научная идея работы заключается в том, что предварительная подготовка поверхности окисленных минералов свинца к флотационному обогащению с применением процесса сульфидизации полисульфидами натрия обеспечит повышение извлечения свинца в концентраты из труднообогащаемых окисленных свинцовых руд.

Цель диссертационной работы – установить параметры и режимы процесса сульфидизации окисленных минералов свинца полисульфидами натрия при перемешивании и при измельчении.

Основные задачи исследований

1. Установить характер сульфидизации окисленных минералов свинца полисульфидами натрия при перемешивании и при измельчении.
2. Выявить основные закономерности процесса сульфидизации окисленных минералов свинца полисульфидами натрия.
3. Разработка технологических режимов процесса сульфидизации окисленных минералов свинца месторождения Доватка полисульфидами натрия.
4. Техничко-экономическое обоснование использования процесса сульфидизации окисленных минералов свинца полисульфидами натрия при обогащении окисленных свинцовых руд месторождения Доватка.

Объект исследования – окисленная свинцово-цинковая руда месторождения Доватка (Республика Бурятия, Хоринский район).

Предмет исследования – процесс сульфидизации окисленных минералов свинца полисульфидами натрия.

Методы исследований. Изучение процесса взаимодействия компонентов окисленной свинцовой руды с сульфидизаторами в присутствии воды выполнено на основе математической модели с использованием универсальной программы расчета параметров равновесия многокомпонентных систем "Астра-4/ре". При выполнении работы использованы современные

физико-химические и химические методы исследований: рН-метрия, атомно-адсорбционная спектрометрия; химико-аналитические методы определения концентрации сульфид-, сульфат- и карбонат-ионов, рентгенофазовый и минералогический анализы. Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре ДРОН-2,0 Си излучения. Определение минералогического состава проводилось на микроскопе МИН-8.

Защищаемые научные положения

1. Математическое моделирование процесса сульфидизации окисленных минералов свинца полисульфидами натрия с использованием программного комплекса «Астра-4/рс» показало образование сульфидов свинца на их поверхности.

2. Экспериментальные исследования и кинетический анализ процесса сульфидизации окисленных минералов свинца полисульфидами натрия подтвердил результаты математического моделирования.

3. Разработанный способ обогащения окисленных свинцовых руд с использованием процесса сульфидизации при измельчении позволяет повысить извлечение свинца в кондиционные концентраты до 85%, а также повысить технико-экономическую эффективность переработки окисленных свинцовых руд.

Достоверность и обоснованность научных положений и выводов подтверждается представительностью изученных проб, достаточным объемом полученных экспериментальных данных, обеспечивающих 80-85% надежности.

Научная новизна работы

1. Впервые дана термодинамическая оценка взаимодействия окисленных минералов свинца с полисульфидами натрия в интервале температур 298-353 К. На основе расчета термодинамического равновесия системы «окисленные минералы свинца - полисульфиды натрия - вода» предложены уравнения реакций между компонентами и схемы их взаимодействия.

2. Впервые изучен процесс сульфидизации полисульфидами натрия окисленных минералов свинца (церуссита, англезита) в процессе перемешивания и измельчения.

3. Изучены кинетические особенности процесса сульфидизации церуссита полисульфидами натрия.

4. Предложен вероятный механизм взаимодействия окисленных минералов свинца с полисульфидами натрия, заключающийся в перестраивании их структуры в сульфидную форму.

Практическая значимость

1. Предложен способ переработки окисленных свинцовых руд.

2. Переработка окисленных свинцовых руд помогает решить сырьевые, экономические и экологические проблемы горнорудной отрасли промышленности Бурятии.

3. Выданы рекомендации ГФУП «Бурятгеоцентр» для технико-экономического обоснования разведочных кондиций на руды месторождения Доватка

4. Разработанные в диссертации положения и практические результаты выполненных исследований используются в учебном процессе при чтении курсов лекций «Основы производства и обработки металлов» для студентов машиностроительного факультета Восточно-Сибирского государственного технологического университета по специальности – «Порошковая металлургия, композиционные материалы и покрытия».

Личный вклад соискателя состоит в:

- проведении термодинамических расчетов взаимодействия окисленных минералов свинца с полисульфидами натрия;
- экспериментальных исследованиях по изучению кинетики процесса сульфидизации окисленных минералов свинца полисульфидами натрия;
- разработке технологической схемы переработки окисленных свинцовых руд с использованием процесса сульфидизации полисульфидами натрия при измельчении;
- технико-экономическом обосновании использовании процесса сульфидизации окисленных минералов свинца полисульфидами натрия при обогащении окисленных свинцовых руд месторождения Доватка.

Апробация работы. Материалы по диссертационной работе докладывались и обсуждались на:

1. Региональной научно-практической конференции «Природные системы Юга гор Сибири» - Улан-Удэ: 1998.
2. Международной научно-практической конференции «Технологические и экологические аспекты комплексной переработки минерального сырья» - Иркутск: 1998.
3. Школе-семинаре молодых ученых «Проблемы устойчивого развития региона» - Улан-Удэ: 1999, 2001.
4. Научных сессиях, посвященных Дню науки - Улан-Удэ: 1998, 1999.
5. Всероссийской научно-практической конференции «Устойчивое развитие: проблемы охраняемых территорий и традиционное природопользование в Байкальском регионе» - Чита: 1999.
6. Всероссийской научно-практической конференции «Эколого-безопасные технологии освоение недр Байкальского региона: современное состояние и перспективы» - Улан-Удэ: 2000.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 12 научных работ и 3 патента РФ.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения, списка использованной литературы, состоящего из 98 источников, содержит 121 страницу, в том числе 27 рисунков, 27 таблиц и 2 приложения.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования.

В первой главе рассмотрено современное состояние технологии переработки окисленных и смешанных полиметаллических руд. Проанализированы комбинированные методы переработки и методы сульфидизации окисленного полиметаллического сырья.

Во второй главе проведен термодинамический анализ процесса сульфидизации с использованием программы "Астра-4/pc". Выполнены расчеты термодинамического равновесия систем: $PbCO_3-Na_2S-H_2O$, $PbSO_4-Na_2S-H_2O$, $ZnCO_3-Na_2S-H_2O$, $PbCO_3-S_2-H_2O$, $PbSO_4-S_2-H_2O$, руда- Na_2S-H_2O , $ZnCO_3-S_2-H_2O$, руда- S_2-H_2O , $PbCO_3-Na_2S_3-H_2O$, $PbSO_4-Na_2S_3-H_2O$, руда- $Na_2S_3-H_2O$ при различных температурах и в зависимости от расхода сульфидизатора на 100 г исходного материала.

В третьей главе представлены результаты экспериментального изучения процесса сульфидизации окисленной свинцовой руды полисульфидами натрия и сульфидом натрия. Выявлены зависимости протекания процесса сульфидизации окисленных минералов свинца от продолжительности процесса, расхода и типа сульфидизатора. Определены оптимальные режимы процесса сульфидизации, выведено обобщенное уравнение, определяющее влияние частных функций на степень сульфидизации. Рассчитаны значения констант скорости и энергии активации процесса сульфидизации при измельчении и при перемешивании.

В четвертой главе приведены результаты испытаний процесса сульфидизации окисленной свинцовой руды, технологическая схема переработки окисленной свинцовой руды с использованием процесса сульфидизации полисульфидами натрия и технико-экономическая оценка предлагаемого способа обогащения.

Автор выражает глубокую признательность научному руководителю канд. техн. наук, с.н.с. Гуляшинову А.Н., д-ру техн. наук, гл.н.с. Никифорову К.А., а также коллективу лаборатории химии и технологии природного сырья БИП СО РАН за поддержку и помощь при подготовке диссертации.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

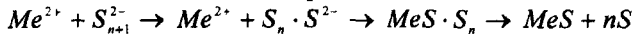
Основные результаты научных исследований отражены в следующих защищаемых научных положениях.

1. Математическое моделирование процесса сульфидизации окисленных минералов свинца полисульфидами натрия с использованием программного комплекса «Астра-4/pc» показало образование сульфидов свинца на их поверхности.

Окисленная и смешанная свинцовая руда представляет собой сложную многокомпонентную систему, содержащую карбонаты, сульфаты цветных металлов и пустую породу. Рассматривая процесс сульфидизации окисленной свинцовой руды при различных температурах как замкнутую термодинамическую систему, можно аналитически рассчитать ее равновесие. В таких системах установление равновесия достигается за счет внутренних фазовых и химических превращений с образованием новых газообразных и конденсированных фаз и перераспределением химических элементов между ними.

Задача расчета термодинамического равновесия заключается в определении всех равновесных параметров и термодинамических свойств рабочего тела. Для решения этой задачи была применена "Универсальная программа расчета параметров равновесия многокомпонентных термодинамических систем "Астра-4/pc". Многоцелевой программный комплекс "Астра-4/pc" предназначен для определения характеристик равновесия, фазового и химического состава произвольных систем. В основу алгоритма многоцелевого программного комплекса "Астра-4/pc" положен универсальный термодинамический метод определения характеристик равновесия произвольных гетерогенных систем, основанный на фундаментальном принципе максимуме энтропии.

Полисульфиды натрия являются неустойчивыми соединениями и в процессе сульфидизации разлагаются на сульфид натрия и элементарную серу. Тогда в процессе сульфидизации участвуют два сульфидизатора - сульфидная сера сульфида натрия и элементарная сера. Полисульфиды в химических взаимодействиях можно рассматривать, как моносульфид, к которому присоединены дополнительные атомы серы



Следовательно, целесообразно рассмотреть процесс сульфидизации окисленных минералов тяжелых цветных металлов отдельно с сульфидом натрия и элементарной серой.

На основе программы "Астра-4/pc" проведены расчеты термодинамического равновесия систем: $PbCO_3-Na_2S-H_2O$, $PbSO_4-Na_2S-H_2O$, $ZnCO_3-Na_2S-H_2O$, $PbCO_3-S_2-H_2O$, $PbSO_4-S_2-H_2O$, руда- Na_2S-H_2O , $ZnCO_3-S_2-H_2O$, руда- S_2-H_2O , $PbCO_3-Na_2S_5-H_2O$, $PbSO_4-Na_2S_5-H_2O$, руда- $Na_2S_5-H_2O$ при раз-

личных температурах и в зависимости от расхода сульфидизатора на 100 г исходного материала. Анализ полученных данных показывает, что при некоторой линеаризации кривых можно вывести линейные уравнения 1-го порядка зависимости количества продуктов реакции от количества сульфидизатора в системе.

Система $PbCO_3-Na_2S-H_2O$ (рис. 1а). Расчеты термодинамического равновесия данной системы показывают, что при температуре процесса 298 К карбонат свинца взаимодействует с сульфидом натрия с образованием сульфида свинца и карбоната натрия.

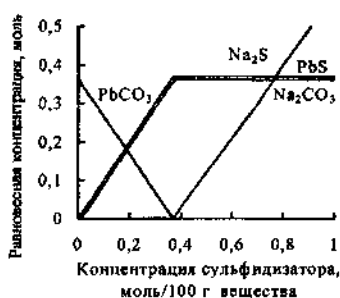
При недостатке сульфидизатора в системе процесс сульфидизации может быть представлен следующим уравнением



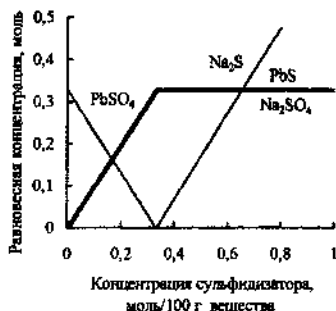
При расходе сульфида натрия 0,37 моль на 100 г карбоната свинца происходит практически полная сульфидизация карбоната свинца



Дальнейшее увеличение расхода сульфидизатора не изменяет ход процесса и уравнение имеет следующий вид



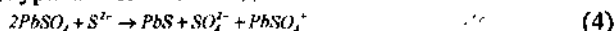
а)



б)

Рис. 1. Зависимость концентрации компонентов систем: а) $PbCO_3-Na_2S-H_2O$, б) $PbSO_4-Na_2S-H_2O$ от концентрации сульфидизатора Na_2S

Система $PbSO_4-Na_2S-H_2O$ (рис. 1б). При температуре 298 К процесс сульфидизации сульфата свинца сульфидом натрия идет с образованием сульфида свинца и сульфата натрия. При избытке сульфидизатора часть его остается в продуктах реакции. При расходе сульфида натрия 0,17 моль на 100 г сульфата свинца уравнение имеет вид

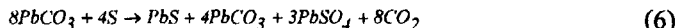


При расходе сульфида натрия 0,33 моль происходит практически полная сульфидизация $PbSO_4$, дальнейшее увеличение расхода сульфидизатора не изменяет ход процесса и уравнение имеет следующий вид

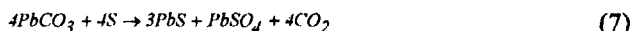


Система руда- Na_2S - H_2O . Расчет термодинамического равновесия этой системы показал, что церуссит и англезит входящие в состав руды, взаимодействуют с сульфидом натрия по реакциям (1 - 5) При температуре процесса 298 К полная сульфидизация англезита и церуссита происходит при расходе сульфида натрия 5 г на 100 г руды. Дальнейшее увеличение расхода сульфида натрия не изменяет ход процесса сульфидизации церуссита и англезита.

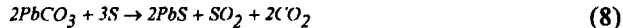
Система $PbCO_3$ - S_2 - H_2O . (рис. 2а) Процесс взаимодействия карбоната свинца с серой идет с образованием сульфида свинца, сульфата свинца и углекислого газа. При расходе серы 0,19 моль на 100 г $PbCO_3$ уравнение имеет вид



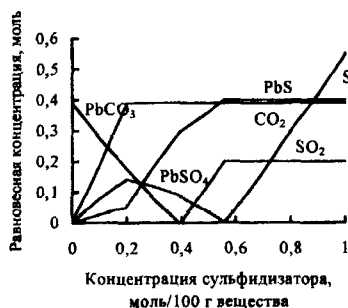
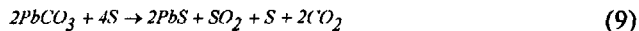
При повышении расхода серы до 0,38 моль на 100 г карбоната свинца уравнение имеет вид:



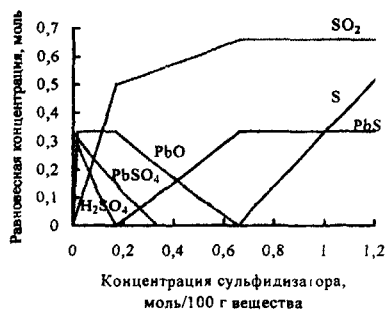
Для практически полной сульфидизации 100 г карбоната свинца необходимо 0,57 моль серы



Дальнейшее увеличение расхода серы не меняет хода процесса, и уравнение реакции имеет вид



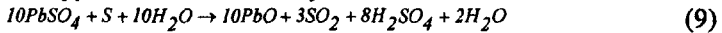
а)



б)

Рис. 2. Зависимость концентрации компонентов систем: а) $PbCO_3$ - S_2 - H_2O , б) $PbSO_4$ - S_2 - H_2O от концентрации сульфидизатора S_2

Система $PbSO_4-S_2-H_2O$. (рис. 26). Расчет термодинамического равновесия системы проводили в интервале температур 298- 353 К. Взаимодействие сульфата свинца с серой идет с образованием сульфида свинца, диоксида серы, оксида свинца и серной кислоты. При расходе серы 0,03 моль на 100 г сульфата свинца уравнение имеет следующий вид:



при расходе серы 0,17 моль на 100 г $PbSO_4$.



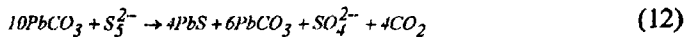
Для практически полной сульфидизации 100 г $PbSO_4$ необходимо 0,66 моль элементарной серы



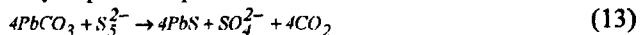
Система руда- S_2-H_2O . Расчет термодинамического равновесия данной системы показал, что церуссит и англезит входящие в состав руды, взаимодействуют с серой по реакциям (6 - 11). При температуре процесса 298 К полная сульфидизация англезита и церуссита происходит при расходе серы 3,4 г на 100 г руды. Дальнейшее увеличение расхода серы не изменяет ход процесса сульфидизации церуссита и англезита.

Система $PbCO_3-Na_2S_5-H_2O$. (рис. 3а) Взаимодействие церуссита с полисульфидом натрия идет с образованием сульфида свинца, серы, сульфата натрия, карбоната натрия и оксида углерода.

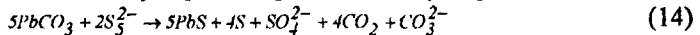
При недостатке сульфидизатора в системе (расход полисульфида натрия 0,04 моль на 100 г карбоната свинца) процесс описывается следующим уравнением.



Для практически полной сульфидизации 100 г карбоната свинца необходимо 0,1 моль полисульфида натрия:



Дальнейшее увеличение расхода сульфидизатора приводит к появлению в продуктах реакции элементарной серы и карбоната натрия, при этом уменьшается количество сульфата натрия и оксида углерода.

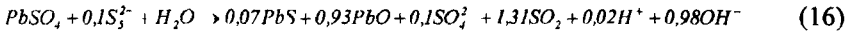


При расходе полисульфида натрия 0,37 моль на 100 г карбоната свинца уравнение имеет следующий вид



Система $PbSO_4-Na_2S_5-H_2O$. (рис. 3б) Взаимодействие сульфата свинца с полисульфидом натрия идет с образованием сульфида свинца, оксида серы, серы, сульфата натрия, оксида свинца.

При недостатке сульфидизатора в системе (расход полисульфида натрия 0,03 моль на 100 г сульфата свинца) процесс описывается следующим уравнением:



Для практически полной сульфидизации 100 г сульфата свинца необходимо 0,11 моль полисульфида натрия:

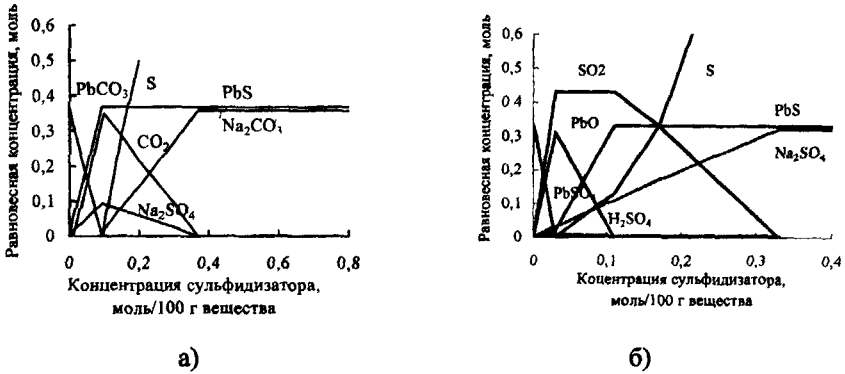
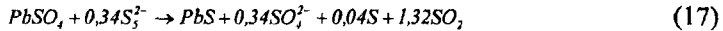
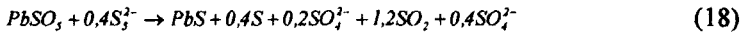
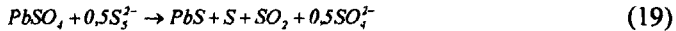


Рис. 3. Зависимость концентрации компонентов систем: а) $PbCO_3 - Na_2S_5 - H_2O$, б) $PbSO_4 - Na_2S_5 - H_2O$ от концентрации сульфидизатора Na_2S_5

Дальнейшее увеличение расхода сульфидизатора приводит к уменьшению в продуктах реакции количества оксида серы и увеличению количества серы:



При расходе полисульфида натрия 0,17 моль на 100 г сульфата свинца уравнение имеет следующий вид:



При расходе полисульфида натрия 0,33 моль на 100 г сульфата свинца уравнение имеет следующий вид:



Дальнейшее увеличение расхода полисульфида натрия не меняет хода процесса.

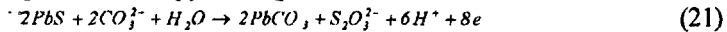
Проведен термодинамический анализ вероятности протекания реакций, составленных на основе расчета термодинамического равновесия процесса сульфидизации окисленных минералов свинца. Полученные расчеты подтверждают вероятность протекания данных реакций.

2. Экспериментальные исследования и кинетический анализ процесса сульфидизации окисленных минералов свинца полисульфидами натрия подтвердил результаты математического моделирования.

Процесс сульфидизации при перемешивании сульфидизатором с разными концентрациями показывает, что увеличение концентрации сульфиди-

затора способствует повышению степени сульфидизации. Степень сульфидизации также возрастает с повышением температуры процесса.

При малых концентрациях сульфидизатора (сульфида и полисульфида натрия) 3% наблюдается развитие процесса окисления образовавшегося сульфида свинца, т.е. увеличение продолжительности процесса снижает степень сульфидизации церуссита (рис. 4).



Процесс сульфидизации идет устойчиво, т.е. с увеличением продолжительности процесса степень сульфидизации возрастает, при расходе сульфидизатора 50, 75 и 100%.

Сульфидизация при перемешивании показала, что основными факторами интенсификации процесса являются тип сульфидизатора, его расход и температура процесса. Применение полисульфидов натрия в качестве сульфидизатора позволяет существенно повысить степень сульфидизации по сравнению с сульфидом натрия при одинаковых технологических параметрах на 25%.

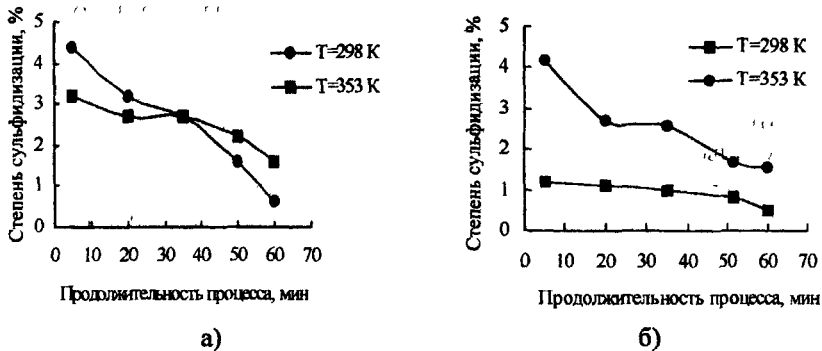


Рис. 4. Зависимость степени сульфидизации церуссита от продолжительности процесса: а) сульфидизация сульфидом натрия, б) сульфидизация полисульфидом натрия

Эксперименты по изучению взаимодействия окисленных минералов свинца с полисульфидами натрия в процессе измельчения проводились на специально разработанной установке, предусматривающей автоматическое регулирование температуры в интервале 298 - 363 К.

Проведение процесса сульфидизации при измельчении дает следующие результаты: при сульфидизации сульфидом натрия увеличение температуры процесса от 298 до 353 К повышает степень сульфидизации с 56,9 до 60,4% (при максимальном расходе сульфидизатора). При сульфидизации полисульфидами натрия степень сульфидизации возрастает с 65,3 до 69,7% (при максимальном расходе сульфидизатора) (рис. 5).

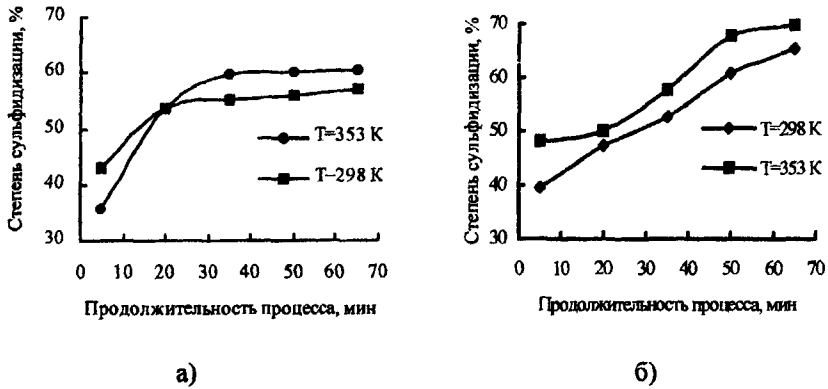


Рис. 5. Зависимость степени сульфидизация церуссита от продолжительности процесса при измельчении: а) сульфидизация сульфидом натрия, б) сульфидизация полисульфидом натрия

Проведение сульфидизации при измельчении также позволяет интенсифицировать процесс и значительно повысить степень сульфидизации по сравнению с сульфидизацией при перемешивании.

Формально-кинетический анализ процесса сульфидизации окисленных минералов свинца показал, что этот процесс удовлетворительно описывается уравнением Ерофеева-Колмогорова

$$\alpha = 1 - \exp(-kr^n) \quad (22)$$

На основании экспериментальных данных определены коэффициенты уравнения Ерофеева-Колмогорова n и k , значения которых показывают, что процесс сульфидизации церуссита протекает с диффузионными ограничениями. Определены значения констант скорости реакции и энергии активации, которая равна 73,35 Дж/моль. Установлено, что константа скорости процесса сульфидизации растет с увеличением температуры.

Оптимальные режимы процесса сульфидизации окисленных минералов свинца определены на основании опытов, проведенных с применением вероятностно-детерминированного метода планирования эксперимента. Изучены влияние продолжительности процесса (X_1), температуры (X_2), расхода сульфидизатора (X_3) и крупности руды (X_4). В качестве исходного материала использовалась окисленная свинцово-цинковая руда Доваткинского месторождения, содержащая, в %: Pb - 5,60; Zn - 4,60; Fe - 32,00; Ag - 800 г/т.

Выведено обобщенное уравнение, определяющее влияние частных функций на степень сульфидизации

$$Y_n = \frac{1}{31 \cdot 03^2} \cdot (23 \cdot 270 + 0 \cdot 369735 \cdot X_1) \cdot (32 \cdot 460 - 0 \cdot 007494 \cdot X_2 - 60)^2 \times \\ \times (17 \cdot 144 + 0 \cdot 365560 \cdot X_3) \cdot 35 \cdot 59 - 4 \cdot 3395X_4 \quad (23)$$

Приведенное уравнение показывает, что увеличение продолжительности и температуры процесса, расхода сульфидизатора повышает степень сульфидизации окисленного свинца. Оптимальными условиями процесса являются: продолжительность - 30 мин, температура - 333 К, расход полисульфида натрия 100 % от массы окисленного свинца (перуссита), крупность руды - 0,5 мм.

3. Разработанный способ обогащения окисленных свинцовых руд с использованием процесса сульфидизации при измельчении позволяет повысить извлечение свинца в кондиционные концентраты до 85%, а также повысить технико-экономическую эффективность переработки окисленных свинцовых руд.

На пилотной установке БИП СО РАН были проведены испытания по сульфидизации окисленной свинцовой руды месторождения Доватка в количестве 10 кг класса - 0,5 мм.

В процессе разработки технологии обогащения окисленной свинцово-цинковой руды было проработано несколько технологических схем и реагентных режимов. Для сравнительного анализа влияния типа сульфидизатора на извлечения свинца в концентраты проработаны схемы сульфидизации с сульфидом натрия и полисульфидами натрия.

Предлагается следующая схема обогащения руды Доваткинского месторождения (рис. 6).

Перерабатываемая свинцовая руда измельчается до класса крупности - 0,5 мм и направляется на процесс мокрой магнитной сепарации. Процесс ведут при напряженности магнитного поля 45 кА/м. Немагнитную фракцию доизмельчают до 45-50% класса - 74 мкм и направляют на процесс флотации сульфидного свинца. Хвосты флотации направляют на процесс сульфидизации при измельчении. Сульфидизацию ведут в течение 30 минут при расходе полисульфида натрия 5 кг/т и соотношении Т:Ж=1:3. Полученный продукт направляют на флотацию сульфидизированного свинца. Хвосты флотации, содержащие цинк, можно направить на гидрометаллургическую переработку, т. к. они обогащены за счет удаления магнетита и свинца.

Внедрение разработанной технологии дает возможности повысить извлечение свинца, комплексно использовать исходное сырье и решить ряд экологических задач. При применении данной технологии извлечение свинца составляет 85%.

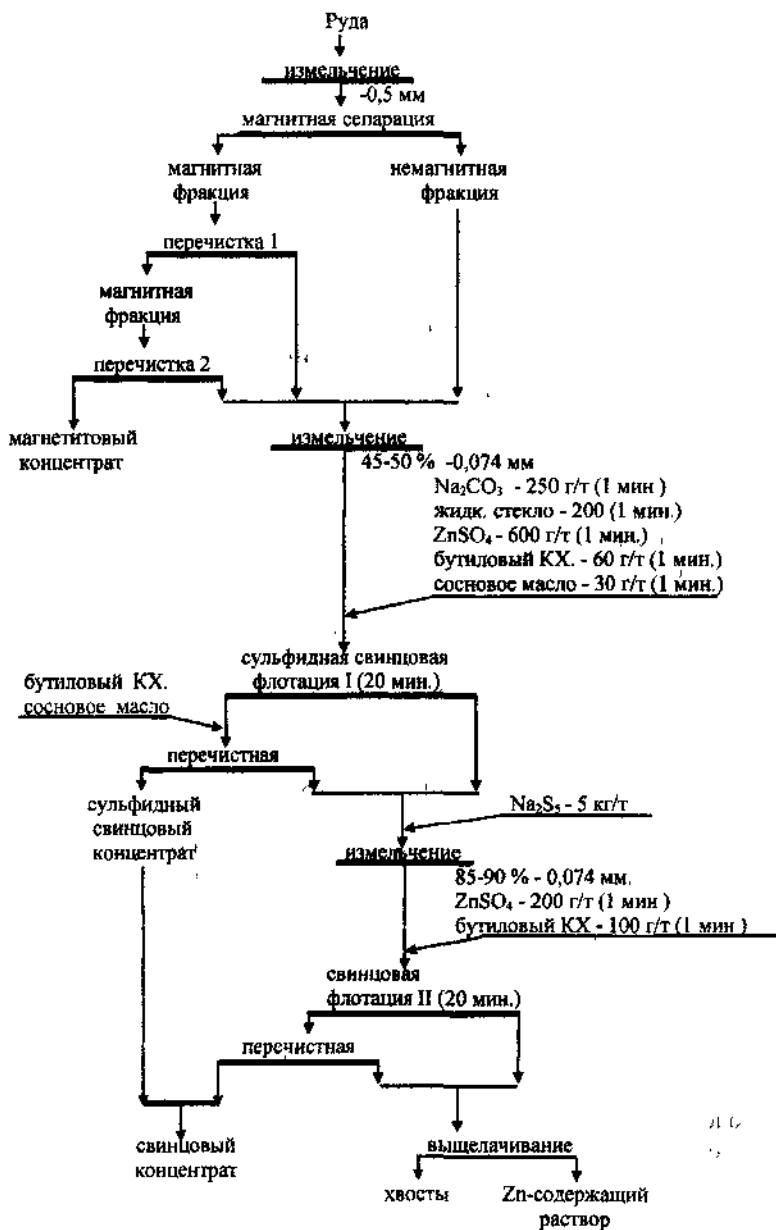


Рис. 6. Технологическая схема обогащения смешанной свинцовой руды

Проведен расчет основных технико-экономических показателей разработанной технологии сульфидизации окисленной свинцовой руды. Определен ожидаемый экономический эффект от внедрения разработанной технологии переработки труднообогатимых окисленных свинцовых руд равный 1млн. 82 тыс. рублей в год (в ценах на август 2004 года).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненных исследований предложено решение актуальной задачи по обогащению окисленных свинцовых руд.

Основные научные и практические результаты работы заключаются в следующем:

1. Проведен обзор современных методов переработки окисленных и смешанных полиметаллических руд. Дан сравнительный анализ рассмотренных технологий. Показаны проблемы, возникающие при переработке данных материалов.
2. Определены задачи и цели исследования по разработке процесса сульфидизации окисленной свинцовой руды, являющегося одним из путей решения проблемы, создания рациональной технологии переработки данного сырья.
3. Проведен расчет термодинамического равновесия процесса взаимодействия окисленных минералов свинца (англезита и церуссита) и окисленной свинцовой руды с сульфидом натрия и полисульфидами натрия на основе универсальной программы определения равновесных параметров многокомпонентных гетерогенных систем.
4. Установлено, что процесс взаимодействия церуссита и англезита с сульфидом и полисульфидом натрия зависит от их количества на единицу обрабатываемого материала.
5. На основе расчетов термодинамического равновесия выведены уравнения взаимодействия англезита и церуссита с сульфидом и полисульфидами натрия.
6. Проведен формально-кинетический анализ изучаемого процесса. Показаны зависимости скорости сульфидизации от времени, определена энергия активации процесса церуссита с сульфидом и полисульфидами натрия. Установлено, что процесс взаимодействия церуссита с полисульфидом натрия проходит на границе раздела фаз и лимитируется диффузией жидкой фазы содержащей полисульфиды натрия.
7. По методу вероятно-детерминированного планирования эксперимента определены оптимальные условия ведения процесса сульфидизации при измельчении: продолжительность 30 минут, расход полисульфидов натрия 5 кг/т руды, температура процесса 333 К.
8. Выведено обобщенное уравнение, описывающее влияние изучаемых факторов на степень сульфидизации исходного материала. Построены

частные зависимости влияния продолжительности, температуры процесса и расхода полисульфида натрия на степень сульфидизации церусита.

9. Предложена технологическая схема переработки свинцовой смешанной руды. Предлагаемая технологическая схема может решить проблему переработки окисленных и смешанных свинцовых руд, повысить извлечение свинца в концентраты до 85 %.
10. Проведен ориентировочный экономический расчет. Ожидаемый годовой эффект от внедрения предлагаемой технологии составит 1млн. 82 тыс. рублей на 100000 т окисленной свинцовой руды (в ценах на август 2004 года).

**Основные положения диссертации опубликованы
в следующих работах:**

1. Калинин Ю.О., Гуляшинов А.Н., Антропова И.Г., Худякова Л.И. Разработка технологии обогащения свинцово-цинковой руды // Международная научно-практич. конф. "Технологические и экологические аспекты комплексной переработки минерального сырья": Тез. докл. - Иркутск, 1998. - С.10.
2. Калинин Ю.О., Гуляшинов А.Н., Антропова И.Г., Хантургаева Г.И., Худякова Л.И. Разработка технологии обогащения окисленной свинцово-цинковой руды // Международная научно-практич. конф. "Металлургия XXI века: шаг в будущее": Тез. докл. - Красноярск, 1998. - С.80-81.
3. Калинин Ю.О., Гуляшинов А.Н., Антропова И.Г., Худякова Л.И. Комплексная природосберегающая технология обогащения свинцово-цинковой руды // Сб. докл. Региональной научно-практич. конф. "Природные системы гор Юга Сибири". - Улан-Удэ, 1998. - С.58-61.
4. Гуляшинов А.Н., Антропова И.Г., Калинин Ю.О., Хантургаева Г.И., Гусев Ю.П., Гольдберг Е.С. Проблемы и перспективы добычи и переработки свинца и цинка в Бурятии // Вестник ИРГТУ "Проблемы развития минеральной базы восточной Сибири". - Иркутск: ИРГТУ, 1998. - С.97-98.
5. Калинин Ю.О. Сульфидизация окисленных минералов свинца // Школа-семинар молодых ученых "Проблемы устойчивого развития региона": Тез. докл. - Улан-Удэ, 1999. - С.121-122.
6. Калинин Ю.О., Гуляшинов А.Н. Кинетические особенности процесса сульфидизации окисленных минералов свинца // Всероссийская научно-практич. конф. "Экологобезопасные технологии освоения недр Байкальского региона: современное состояние и перспективы": Материалы. - Улан-Удэ, 2000. - С.228-232.
7. Гуляшинов А.Н., Антропова И.Г., Калинин Ю.О. Экологобезопасные технологии переработки окисленных руд тяжелых цветных металлов и отходов обогатительных фабрик // Сборник материалов Международной

- научно-практич. конф. “Энергосберегающие и природоохранные технологии на Байкале”. - Улан-Удэ, 2001. - С.38-41.
8. Калинин Ю.О., Никифоров К.А., Антропова И.Г., Гуляшинов А.Н. Применение полисульфидов натрия в процессе обогащения окисленных свинцовых руд // 2-ая школа-семинар молодых ученых “Проблемы устойчивого развития региона”: Тез. докл. - Улан-Удэ, 2001. - С.45-46.
 9. Калинин Ю.О., Никифоров К.А., Гуляшинов А.Н. Обогащение окисленной свинцовой руды // В сб.: Экологическая безопасность, сохранение окружающей среды и устойчивость развития регионов Сибири и Забайкалья: Материалы Всероссийской научно-практ. конференции (11-12 сентября 2002 г). – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2002. – С. 103-105.
 10. Гуляшинов А.Н., Антропова И.Г., Калинин Ю.О., Никифоров К.А. Комбинированный метод переработки труднообогатимой свинцово-цинковой руды // В сб.: Экологические проблемы и новые технологии комплексной переработки минерального сырья: Материалы Междунар. совещания "Плаксинские чтения – 2002", часть IV. - М.; Чита: ПКЦ "Альтекс", 2002. – С. 172-174.
 11. Гуляшинов А.Н., Антропова И.Г., Никифоров К.А., Калинин Ю.О., Палеев П.Л. Роль водяного пара в пирометаллургических процессах переработки окисленных и сульфидных руд тяжелых цветных металлов // Материалы годового собрания ВМО “Роль минералогических исследований в решении экологических проблем”. – Москва, 2002. - С.13-15.
 12. Antropova I., Gulyashinov A., Nikiforov K., Khanturgaeva G., Kalinin U. Upgrading of oxidated complex ores // The second international conference on chemical investigation and utilization of natural resources. – Mongolia, 2003. - P.158-160.
 13. Патент 2179595 RU. МПК⁷ С 22 В 13/00. Способ обогащения труднофлотуруемой окисленной свинцовой руды / Калинин Ю.О., Гуляшинов А.Н., Антропова И.Г., Никифоров К.А., Хантургаева Г.И. - № 99118157/02; заявл. 18.08.1999; опубл. 20.02.2002, Бюл. № 5. – 6 с.
 14. Патент 2179596 RU. МПК⁷ С 22 В 13/00. Способ переработки окисленной свинцовой руды / Гуляшинов А.Н., Антропова И.Г., Калинин Ю.О., Никифоров К.А., Хантургаева Г.И. - № 99118158/02; заявл. 18.08.1999; опубл. 20.02.2002, Бюл. № 5. – 6 с.
 15. Патент 2208059 RU. МПК⁷ С 22 В 19/00, 1/02. Способ переработки окисленной цинковой руды / Гуляшинов А.Н., Антропова И.Г., Калинин Ю.О., Хантургаева Г.И. - № 2001131339/02; заявл. 20.11.2001; опубл. 10.07.2003, Бюл. № 19. – 6 с.

Подписано в печать 19.08.2005 г. Формат 60x84 1/16.
Бумага офсетная. Объем 1,4 печ. л. Тираж 100. Заказ № 86.

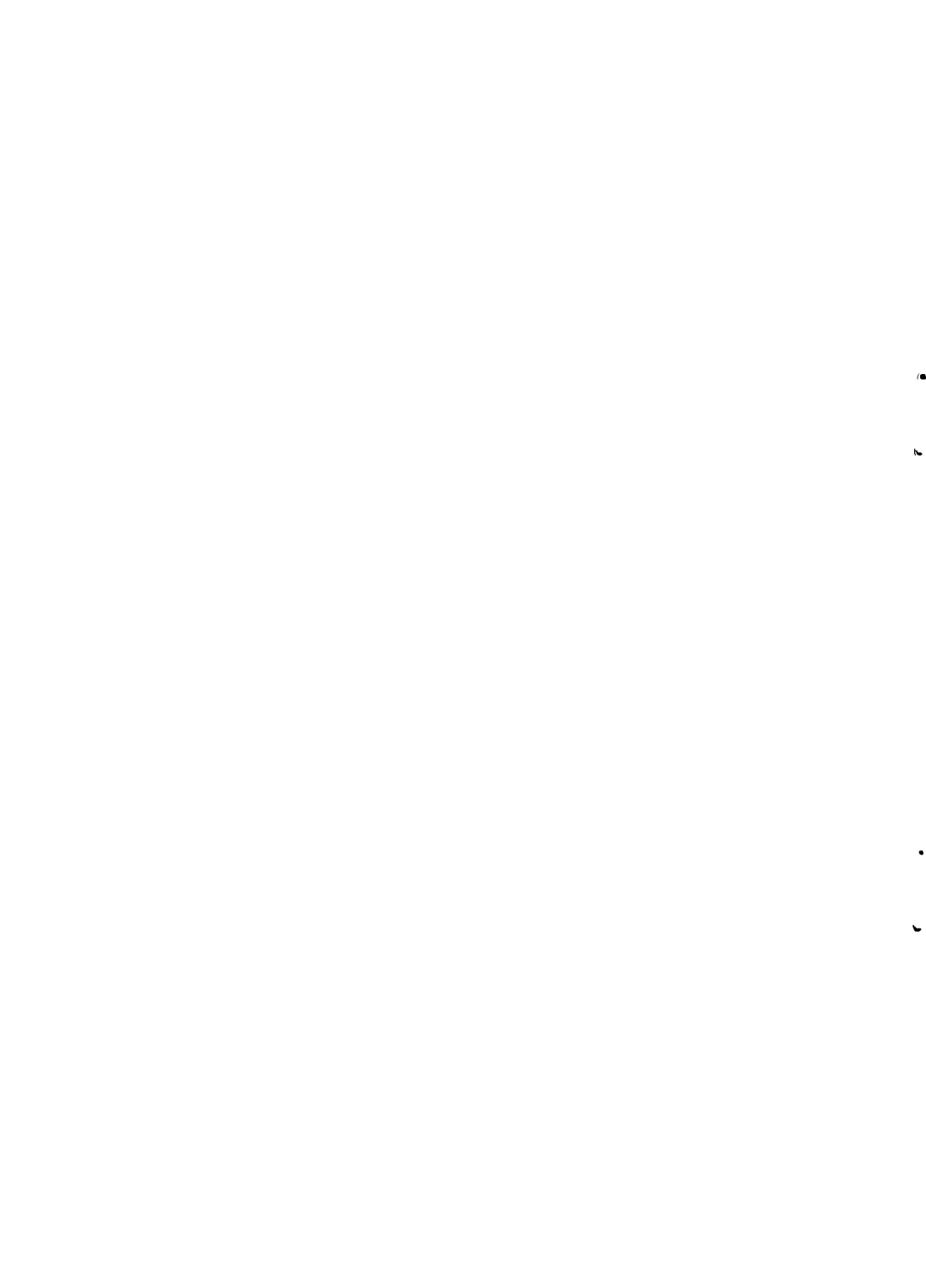
Отпечатано в типографии Изд-ва БНЦ СО РАН
670047 г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой б.

P

W

P

W





05 00

РНБ Русский фонд

2007-4

5779



2007-4-005