

УДК 669.2/8:66.093:622.782

**И.Г. Антропова, А.Н. Гуляшинов**

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА  
СУЛЬФИДИЗИРУЮЩЕГО ОБЖИГА ОКИСЛЕННЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ СВИНЦА И ЦИНКА В АТМОСФЕРЕ  
ПЕРЕГРЕТОГО ВОДЯНОГО ПАРА**

*Проведен расчет термодинамического равновесия процесса взаимодействия окисленных соединений свинца и цинка и основных составляющих окисленной свинцово-цинковой руды с сульфидом железа с участием воды в интервале температур от 673 до 1073 К и атмосферном давлении на основе универсальной программы определения равновесных параметров многокомпонентных гетерогенных систем «Астра-4». Показано, что сульфидирование окисленных соединений свинца и цинка наиболее термодинамически вероятно сероводородом.*

*Ключевые слова: термодинамическое равновесие, сульфидирование, соединения свинца и цинка, термодинамическое моделирование.*

**Семинар № 26**

Одним из эффективных способов перевода кислородсодержащих минералов тяжелых цветных металлов в сульфидные формы для последующей флотации является сульфидирование труднообогатимых окисленных минералов при обжиге в атмосфере перегретого водяного пара. Сульфидизирующий обжиг окисленной руды в атмосфере перегретого водяного пара обеспечивает термическую диссоциацию кислородсодержащих минералов с одновременной их декрипитацией и сульфидирование продуктов диссоциации [1]. В качестве эффективных сульфидизаторов могут быть использованы некондиционные пиритные концентраты обогатительных фабрик. Использование в качестве сульфидизатора пиритных концентратов позволит частично решить проблему по их утилизации.

Окисленная свинцово-цинковая руда представляет собой сложную многокомпонентную систему, содержащую карбонаты, сульфаты цветных

металлов и пустую породу. Рассматривая процесс сульфидизирующего обжига окисленной свинцово-цинковой 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 [2].

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/рс» [3], в основу алгоритма положен универсальный термодинамический метод определения характеристик равновесия произвольных гетерогенных сис-

тем, основанный на фундаментальном принципе максимуме энтропии.

В настоящей работе представлены результаты термодинамического моделирования процесса пиросульфидирования кислородсодержащих соединений свинца и цинка в атмосфере водяного пара.

*Расчет термодинамического равновесия процесса сульфидирования окисленных соединений свинца и цинка в присутствии паров воды*

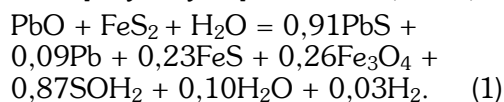
Проведены расчеты термодинамического равновесия систем «окисленные соединения свинца – сульфидизатор – вода», «окисленные соединения цинка – сульфидизатор – вода» при различных температурах в зависимости от количества сульфидизатора и воды на 1 моль исходного окисленного соединения. В качестве сульфидизатора используется сульфид железа ( $\text{FeS}_2$ ), который при нагревании разлагается с выделением серы и образованием сернистого железа ( $\text{FeS}$ ) [4, 5]. Окисленные минералы свинца и цинка в окисленной руде одного из месторождений Бурятии преимущественно представлены церусситом ( $\text{PbCO}_3$ ), смитсонитом ( $\text{ZnCO}_3$ ), присутствуют также англезит ( $\text{PbSO}_4$ ). Термическое разложение церуссита до красной модификации  $\text{PbO}$  (литаргит) происходит через стадию образования ряда основных карбонатов свинца ( $\text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3$ ,  $2\text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3$ ) при температурах 613-693 и 693-773 К. В интервале 973-1073 К - полиморфное превращение красной модификации  $\text{PbO}$  в желтую (массикот). Смитсонит при 673-793 К диссоциирует с образованием  $\text{ZnO}$ . Англезит при 1133 К претерпевает обратимое полиморфное превращение ромбической модификации англезита в моноклинную. Критическая температура воды составляет 647,2

К, выше которой водяной пар становится активным реагентом. С учетом этих процессов исследованы закрытые системы  $\text{PbO-FeS}_2\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{PbSO}_4\text{-FeS}_2\text{-H}_2\text{O}$  и  $\text{ZnO-FeS}_2\text{-H}_2\text{O}$  в интервале температур 673-1073 К. Графики зависимости изменения состава газовой и конденсированных фаз от количества сульфидизатора и воды при различных температурах в системе показаны на рис. 1–3.

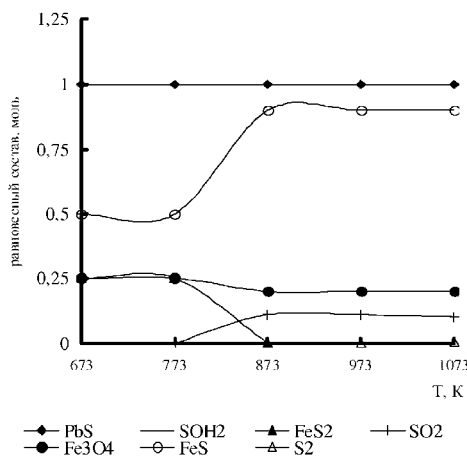
На основе расчетов термодинамического равновесия систем можно вывести уравнения реакции между компонентами. Все соединения свинца и цинка, полученные в результате расчетов находятся в конденсированном состоянии.

*Система  $\text{PbO} - \text{FeS}_2 - \text{H}_2\text{O}$ .* Расчеты термодинамического равновесия данной системы проводились в интервале температур 673-1073 К при исходном содержании  $\text{FeS}_2$  (1 и 1,5 моль) и воды (1 и 2 моль).

При взаимодействии компонентов системы по одному моллю в продуктах реакции наряду с вновь образующимся сульфидом свинца в небольшом количестве присутствует фаза свинца (973 К):



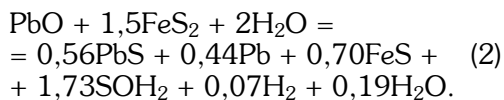
Наличие металлического свинца объясняется хорошей восстановительной средой, создаваемой в системе. Для полного сульфидирования  $\text{PbO}$  достаточно увеличить содержание  $\text{FeS}_2$ . Зависимость фазового состава при взаимодействии  $\text{PbO}$  с 1,5 М  $\text{FeS}_2$  и 1 М  $\text{H}_2\text{O}$  от температуры представлена на рис. 1. Как видно из рисунка, конечной конденсированной свинец содержащей фазой является сульфид, который остается неизменным во всем изученном интервале температур. Фаза  $\text{FeS}_2$  исчезает при повышении температуры до 873 К.



**Рис. 1. Изменения фазового состава при взаимодействии PbO с 1,5 М FeS<sub>2</sub> и 1 М H<sub>2</sub>O**

В газовой фазе преимущественно содержание гидрид-гидроксида серы SOH<sub>2</sub>. Образующийся сернистый газ частично восстанавливается до элементарной серы при повышении температуры до 1073 К.

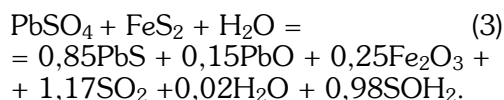
При повышении количества молей воды до 2 происходит частичное восстановление свинца, и уравнение реакции при температуре 923 К имеет вид:



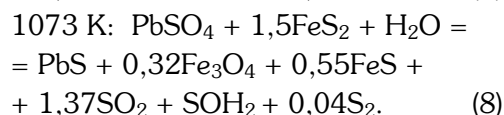
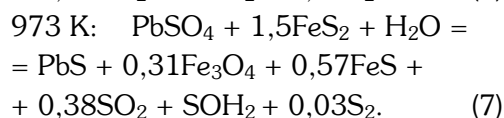
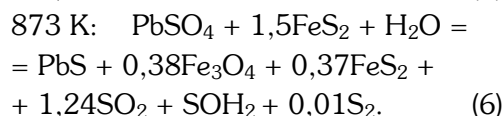
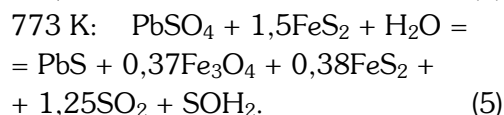
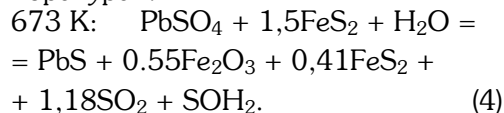
Анализ проведенных расчетов показывает, что для полного превращения 1 моля оксида свинца в сульфид необходимо более 1 М FeS<sub>2</sub> и до 1 М H<sub>2</sub>O. Увеличение количества воды в системе приводит к восстановлению свинца из его сульфида. Следует отметить, что предпочтительной температурой процесса является 873 К – температура, при которой фаза сульфида железа исчезает, железо представлено FeS и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, а образовавшийся сульфид свинца в данных условиях устойчив.

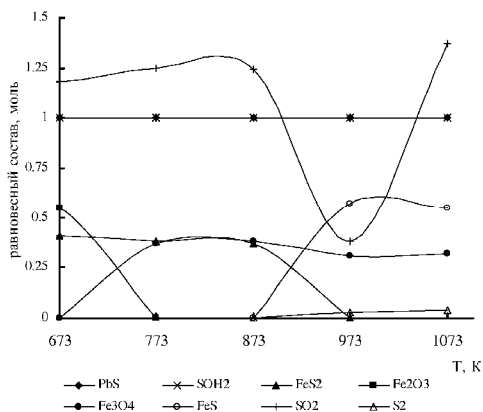
*Система PbSO<sub>4</sub> – FeS<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O.* При исходной концентрации сульфида железа 1 М в продуктах реакции наряду с сульфидом присутствует оксид свинца.

Уравнение реакции взаимодействия 1М сульфата свинца с 1 М сульфида железа и воды при температуре 923 К имеет вид:



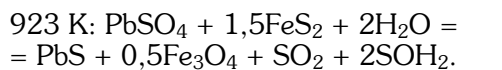
Согласно рис. 2 и уравнениям реакций (см. ниже), полное сульфидирование сульфата свинца происходит при увеличении сульфида железа до 1,5 М. В данной системе окисление сульфида железа сопровождается образованием Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, который при увеличении температуры до 773 К переходит Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Фаза FeS<sub>2</sub> полностью исчезает только при температуре 973 К. Вновь образованный сульфид свинца устойчив во всем изученном интервале температур. Уравнения взаимодействия между компонентами при различных температурах:





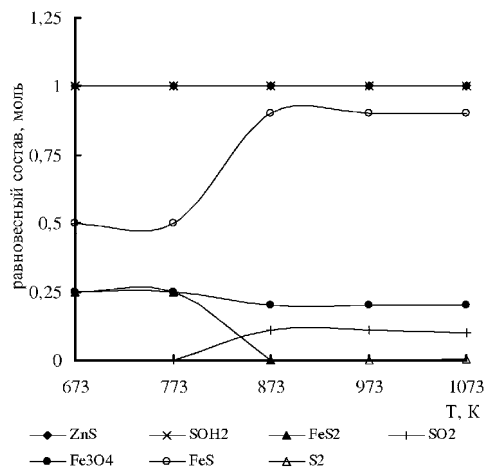
**Рис. 2. Изменения фазового состава при взаимодействии  $PbSO_4$  с 1,5 М  $FeS_2$  и 1 М  $H_2O$**

При избытке воды в отличие от предыдущей системы восстановление свинца не происходит. Свинец полностью представлен сульфидом. Конечной конденсированной фазой железа является  $Fe_3O_4$ :



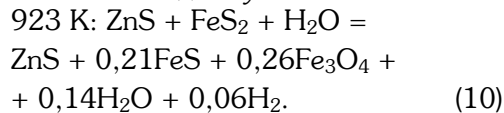
Таким образом, результаты проведенного термодинамического моделирования указывают на возможность полного превращения оксида и сульфата свинца в сульфид сульфидом железа в присутствии паров воды при температурах выше критической температуры воды (647,2 К).

**Система  $ZnO - FeS_2 - H_2O$ .** Расчеты термодинамического равновесия данной системы показали, что процесс взаимодействия компонентов аналогичен процессу взаимодействия  $PbO-FeS_2-H_2O$ , когда количество сульфида железа составляет 1,5 М, а воды – 1 М (рис. 3). В отличие от предыдущих систем полного сульфи-



**Рис. 3. Изменения фазового состава при взаимодействии  $ZnO$  с 1,5 М  $FeS_2$  и 1 М  $H_2O$**

дирования  $ZnO$  можно достичь при взаимодействии всех компонентов системы по одному молью:



Анализ проведенных расчетов показывает, что полное превращение окисленных соединений как свинца, так и цинка в сульфиды достигается при исходной концентрации сульфида железа 1,5 М и воды до 1 М. При 973 К железосодержащими конденсированными фазами являются  $FeS$  и  $Fe_3O_4$ . Газовая фаза преимущественно представлена  $SOH_2$ ,  $SO_2$ . Содержание  $H_2S$  менее 0,00N, по видимости, данное соединение расходуется на сульфидирование свинца и цинка.

*Расчет термодинамического равновесия процесса сульфидизирующего обжига окисленной полиметаллической руды*

Соотношение основных компонентов матрицы соответствует их содержанию в руде. Переменной величи-

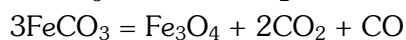
**Исходное содержание основных компонентов в модельной системе  
«руда – сульфид железа – вода»**

Компоненты	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub>	PbCO <sub>3</sub>	PbSO <sub>4</sub>	PbS	ZnCO <sub>3</sub>	MnCO <sub>3</sub>	FeCO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>
Моль	0,32	0,02	0,02	0,01	0,02	0,04	0,08	0,02	0,12

ной являлись количество сульфида железа и воды. Расчеты проводились в интервале температур 673-973 К.

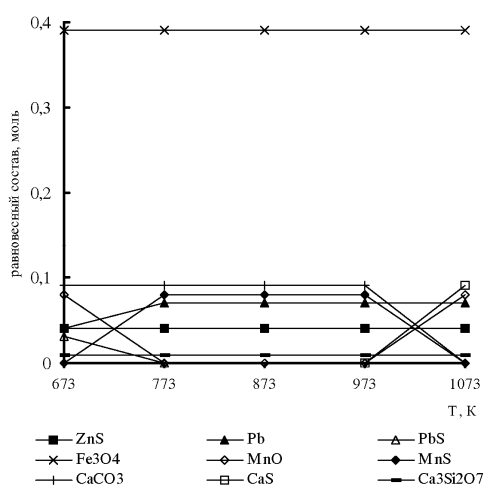
Согласно результатам термодинамического моделирования системы «руда - сульфид железа - вода» (рис. 4) при расходе FeS<sub>2</sub> 0,2 М и воды 0,5 М сульфидируется полностью карбонат цинка. Свинец в данной системе при температурах выше 673 К восстанавливается до металлического свинца.

Карбонаты марганца и железа (MnCO<sub>3</sub>, FeCO<sub>3</sub>), входящие в состав руды, диссоциируют до оксидов по реакциям

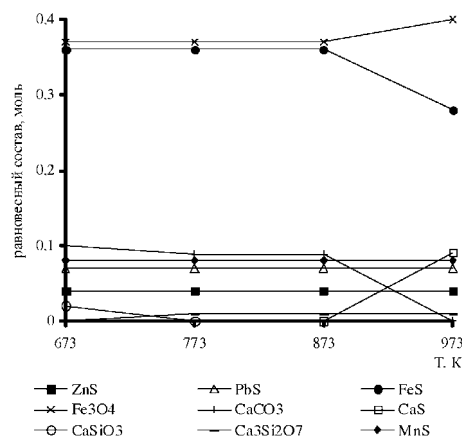


Оксид марганца при повышении температуры выше 673 К переходит в сульфидную форму. Вновь образованный сульфид марганца устойчив до 973 К. Карбонат кальция (CaCO<sub>3</sub>) при температуре выше 973 К полностью модифицируется в сульфид.

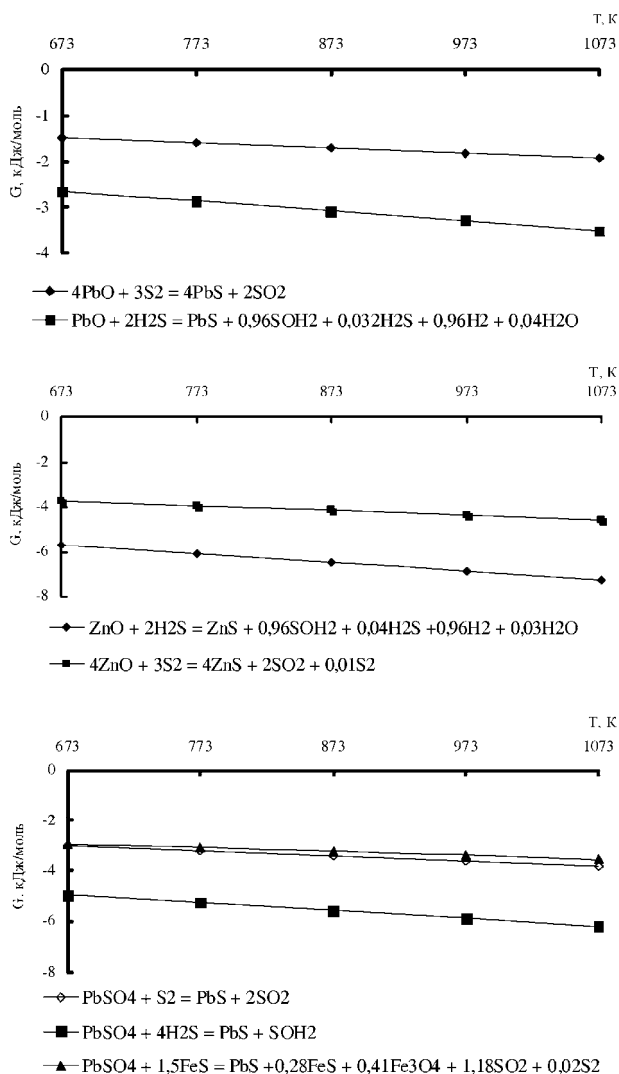
Как видно из рис. 5, при увеличении количества сульфида железа до 0,5 М происходит полное превращение окисленных соединений свинца и цинка в сульфиды. Магнетит, входящий в состав руды, остается без изменений. Оксид кремния в данной системе взаимодействует с кальцием с образованием силиката. Остаточное количество карбоната кальция при повышении температуры выше 873 К также подвергается сульфидированию.



**Рис. 4. Фазовые превращения при взаимодействии компонентов руды с 0,2 М FeS<sub>2</sub> и 0,5 М H<sub>2</sub>O**



**Рис. 5. Фазовые превращения при взаимодействии компонентов руды с 0,5 М FeS<sub>2</sub> и 0,5 М H<sub>2</sub>O**



**Рис. 6. Зависимость  $\Delta G$  для реакций сульфидирования  $PbO$ ,  $ZnO$ ,  $PbSO_4$  от температуры**

*Термодинамический анализ реакций взаимодействия окисленных соединений свинца и цинка с сульфидом железа в присутствии воды*

Вероятность протекания любой химической реакции определяется изменением изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса). Из ряда процессов, которые могут протекать в реакции наиболее ве-

роятным является тот, который сопровождается наибольшей убылью энергии Гиббса.

Результаты проведенного термодинамического моделирования указали на возможность полного сульфидирования всех рассмотренных окисленных соединений свинца и цинка сульфидом железа в присутствии воды при температурах выше критической температуры воды, что свидетельствует об эффективном использовании сульфида железа в качестве сульфидизатора. Сульфидирование окисленных форм свинца и цинка, возможно, обеспечивают кроме элементарной серы и сернистого железа (продукты термической диссоциации сульфида железа) и продукт дальнейшего их взаимодействия с водой – сероводород.

Результаты расчета значений изменения энергии Гиббса и анализ диаграмм  $\Delta G - T$  (рис. 6) показывают, что сульфидирование окисленных соединений свинца, цинка наиболее термодинамически вероятно в гетерогенном процессе сероводородом. С целью повышения коэффициента использования сульфида железа следует поддерживать температуру не ниже 973 К.

### **Выводы**

1. Проведен расчет термодинамического равновесия процесса взаимодействия окисленных соединений свинца и цинка и основных состав-

ляющих окисленной свинцово-цинковой руды с сульфидом железа с участием воды в интервале температур от 673 до 1073 К и атмосферном давлении на основе универсальной программы определения равновесных параметров многокомпонентных гетерогенных систем «Астра-4».

2. На основе проведенных расчетов термодинамического равновесия систем  $PbO-FeS_2-H_2O$ ,  $PbSO_4-FeS_2-H_2O$ ,  $ZnO-FeS_2-H_2O$  выведены уравнения реакции между компонентами. Показано, что сульфидирование окисленных соединений свинца и цинка наиболее термодинамически вероятно сероводородом.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Патент РФ 2179596. Способ переработки окисленной свинцовой руды / Гуляшинов А.Н., Антропова И.Г., Никифоров К.А. и др. – (21) 99118158/02; Опубл. 20.02.2002, Бюлл. № 5. Приоритет 18.08.1999. – 3 с.

2. Снярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов С.Б., Моисеев Б.К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. – М.: Наука, 1982. – 264 с.

3. Трусов С.Б. Термодинамический ме-

тод анализа высокотемпературных состояний и процессов и его практическая реализация: Дисс. д-ра техн. наук; – М.: МВТУ, 1984. – 292 с.

4. Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розина Е.Л. Термический анализ минералов и горных пород. – Л.: Недра, 1974. – С. 223-224.

5. Ванюков А.В., Исакова Р.А., Быстров В.П. Термическая диссоциация сульфидов металлов. – Алма-Ата: Наука КазССР. – 1978. С. 64–80. **ГИАБ**

#### Коротко об авторах

Антропова И.Г. – кандидат технических наук, научный сотрудник, inan@binm.bscnet.ru

Гуляшинов А.Н. – кандидат технических наук, доцент, agul@binm.bscnet.ru  
Байкальский институт природопользования СО РАН



#### ГОРНОМУ ИНЖЕНЕРУ-ЭРУДИТУ НА ЗАМЕТКУ

##### Старейшие французские журналы по горному делу:

1. «Annales des Mines». Издается с 1794 г.
2. «Journal du Four Electrique. Mines et Mйтallurgie» («Горное дело и металлургия»). Издается с 1872 г.
3. «Industrie Minйrale» («Горная промышленность»). Издается с 1919 г.
4. «Carriirs Matйriaux» («Карьерное оборудование»). Издается с 1921 г.
5. «Inddustrie du Petrole Gas-Chimie» («Нефтяная и газовая промышленность»). Издается на английском и французском с 1933 г.
6. «Forages» («Бурение»). Издается с 1958 г.

