

УДК 669.75

**П.М. Соложенкин**

## **ФЕРРОХЛОРИДНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ СУЛЬФИДОВ СУРЬМЫ И ЭЛЕКТРОЛИЗ ПУЛЬПЫ**

*Рассмотрены физико-химические основы феррохлоридного выщелачивания сурьмяных минералов. Показано использование электролиза пульпы для переработки сурьмяно-свинцового концентрата (джемсонитового концентрата ( $Sb_6Pb_4FeS_{14}$ )). Анализируется процесс, в котором сурьма и свинец были отделены в одну стадию. Извлечение всех металлов в процессе электролиза пульпы составило: Sb 95 %, Pb 95 %, Ag 80 %, S 60 %.*

*Ключевые слова:* минералы сурьмы; электролиз пульпы (шламов); сурьмяно-свинцовый концентрат; сурьма; свинец.

---

**Г**идрометаллургические методы переработки комплексных сурьмяных руд могут, классифицированы на две основные группы:

1. Методы, которые непосредственно переводят сурьму в раствор, и затем из растворов извлекают ее известными и разработанными методами.

2. Методы, которые трансформируют сурьму в соединение, как правило, в триоксиды сурьмы, и эти соединения уже перерабатывают в необходимые товарные продукты. К последним методам можно отнести бактериальное окисление антимонита и обработка сульфидов сурьмы азотной кислотой.

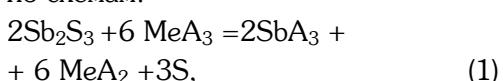
Гидрометаллургический способ позволяет получить дорогостоящий триоксид сурьмы непосредственно из сурьмяных концентратов, минуя процессы извлечения из концентратов металлической сурьмы и сжигания ее при высокой температуре в токе воздуха, а также резко сократить загрязнение воздуха диоксидом серы.

Кислотное окислительное выщелачивание антимонита растворами галогенидов железа, позволяет создать ряд замкнутых технологических схем,

по которым можно извлекать не только цветные, но и благородные металлы, а также элементарную серу из Au-Sb концентратов.

В качестве растворителей антимонита детально исследовали растворы  $FeCl_3$ ,  $SbCl_5$  или газообразный хлор,  $HBF_4$  кислота [1—7].

При этом осуществляли реакции по схемам:



где, A- Cl, F, Br, I,  $(BF_4)_3$ ; Me-Fe.

На основании термодинамических расчетов установлено, что наиболее предпочтительно использовать в качестве растворителя  $SbF_3$  и  $SbCl_5$  (пентахлорид сурьмы). Из кека кислотного выщелачивания после удаления S выделяют золото известными методами. В табл. 1 показаны реакции взаимодействия сурьмяных минералов с  $FeCl_3$ .

Практически основные наиболее распространенные минералы сурьмы растворяются в солянокислых растворах хлорного железа. Из полученного раствора может, выделена высокачественная катодная сурьма с содержанием не менее  $Sb > 95\%$  или триоксид сурьмы марки ЧДА. При электролизе

Таблица 1

**Реакции взаимодействия между минералами сурьмы Олимпиадинского месторождения и  $FeCl_3$**

Минерал	Реакции
Антимонит	$Sb_2S_3 + 6FeCl_3 \rightarrow 2SbCl_3 + 6FeCl_2 + 3S$
Буланжерит	$Pb_5Sb_4S_{11} + 22FeCl_3 \rightarrow 5PbCl_2 + 4SbCl_3 + 11S + 22FeCl_2$ $Pb_5Sb_4S_{11} + 22FeCl_3 + 4HCl \rightarrow 5PbCl_2 + 4HSbCl_4 + 11S + 22FeCl_2$
Бертьерит	$FeSb_2S_4 + 8FeCl_3 \rightarrow 9FeCl_2 + 2SbCl_3 + 4S$ $2FeSbS + 16FeCl_3 \rightarrow 18FeCl_2 + 2SbCl_3 + 2S + 3Cl_2$
Плагионит	$Pb_5Sb_8S_{17} + 34FeCl_3 \rightarrow 5PbCl_2 + 8SbCl_3 + 17S + 34FeCl_2$
Халькостибит	$CuSbS_2 + 5FeCl_3 \rightarrow CuCl_2 + SbCl_3 + 2S + 5FeCl_2$
Тетраэдрит	$Cu_{12}Sb_4S_{13} + 26FeCl_3 \rightarrow 12CuCl + 4SbCl_3 + 26FeCl_2 + 13S + Cl_2$
Семсейт	$Pb_9Sb_8S_{21} + 42FeCl_3 \rightarrow 9PbCl_2 + 8SbCl_3 + 42FeCl_2 + 21S$ $2Sb + 6FeCl_3 \rightarrow 2SbCl_3 + 6FeCl_2$
Гудмундит	$FeSbS + 5FeCl_3 \rightarrow SbCl_3 + 6FeCl_2 + S$
Ауростибит	$AuSb_2 + 6FeCl_3 \rightarrow 2SbCl_3 + 6FeCl_2 + Au$
Бурнонит	$PbCuSbS_3 + 6FeCl_3 \rightarrow PbCl_2 + CuCl + SbCl_3 + 6FeCl_2 + 3S$
Кермезит	$2Sb_2S_2O + 12FeCl_3 \rightarrow 4SbCl_3 + 12FeCl_2 + SO_2 + 3S$
Валентин	$2Sb_2O_3 + 12FeCl_3 \rightarrow 4SbCl_3 + 12FeCl_2 + 3O_2$

растворы  $FeCl_2$  будут окисляться до растворов  $FeCl_3$  и используются вновь в процессе выщелачивания исходного материала.

Дальнейшее исследование анодного растворения комплексных сурьмяных концентратов представляет научный и практический интерес.

В Пекинский Главном Научно-исследовательском институте Горной промышленности и Металлургии (Beijing General Research Institute of Mining&Metallurgy — BGRIMM) в кооперации с DexTec Co.(Австралия) изучали анодное выщелачивание халькопирита, галенита, висмутина в среде  $HCl$ -  $NaCl$  и ими был создан процесс электролиза пульпы (Slurry Electrolysis) [8—10].

В данной статье анализируется технологическое выщелачивание, механизм реакции выщелачивания сложного свинцово-сурьмяного концентрата, а также процессов переработки сульфидных минералов [8-10].

В связи с истощением запасов антимонита, производство сурьмы в Ки-

тае переориентировано на переработку сложных полиметаллических минералов сурьмы, джемсонитовых концентратов ( $Sb_6Pb_4FeS_{14}$ ).

Основной способ переработки джемсонита в настоящее время пирометаллургия, которая имеет низкое извлечение сурьмы и свинца, высокие потери энергии, и серьезное загрязнение окружающей среды от  $SO_2$ .

Электролиз пульпы (ЭП) — новый процесс гидрометаллургии, который был развит в последние годы и опубликован ряд статьи на китайском языке. Процесс объединил все три части традиционной гидрометаллургии, такие как выщелачивание, очистка растворов и электроосаждение в одну стадию. При этом одновременно используется анодное окисление в течение электролиза и выщелачивание сульфидных руд. Технологическая схема становится очень простой, по сравнению с обычным электролизом или электроосаждением.



**Рис. 1. Принципиальная технологическая схема электролиза пульпы для обработки сурьмяно-свинцового концентратата**

Таблица 1

**Химический состав сурьмяно-свинцового концентратата**

Элементы	Sb	Pb	Fe	Zn	Cu	Sn	CaO	SiO <sub>2</sub>
Массовый, %	23.40	27.12	12.10	2.12	0.14	<b>0.15</b>	1.68	1.68
As		Mn S		C	Ag/г/т	Au/ (г/т)		
0.70		0.12 23.61		0.69	635	0.51		

Показано, что ЭП пригоден для обработки сложных полиметаллических сульфидных минералов, таких как бедных свинцово — цинково-серебренных минералов, минералов висмута, сложных золотосодержащих концентратов с медью и свинцом, сложных сурьмянных и свинцовых концентратов и океанических конкреций [7-8].

Принципиальная схема ЭП обработки сложного сурьмяно-свинцового концентратата показана на рис.1.

Обработку сложного сурьмяно-свинцового концентратата осуществляли в среде HCl — NH<sub>4</sub>Cl с использование ЭП. Сурьма и свинец могут быть отделены в одну стадию. Сурьма марки 2 \* получена на катоде непосредственно. Свинец концентрируется в виде остатка в форме PbCl<sub>2</sub>. После обработки остатка карбонатом аммония и удаление серы керосином, получен свинцовый концентрат высокого качества (Pb — более чем 45 %, S — ниже 15 %) и чистая сера. Для контроля процесса выщелачивания серебра, в раствор

добавляли KJ в течение процесса ЭП. Серебро извлекается в пирометаллургии свинцового остатка. Извлечение всех металлов из сложного сурьмяно-свинцового концентрате составило: Sb 95 %, Pb 95 %, Ag 80 %, S 60 %.

#### Эксперименты

В качестве образцов для опытов использовался материал, химический состав которого показан в табл. 2. Минералы сурьмы в концентрате в основном представлены джемсонитом (Sb<sub>6</sub>Pb<sub>4</sub>FeS<sub>14</sub>) и гудмундитом (FeSbS).

Эксперименты по электролизу пульпы были проведены в 5 л электролизере. Анод и катод были выполнены из круглого стержня графита и полос из титана, соответственно. Перколяционная диафрагма разделяла пространство в электролизере на анодную и катодную зоны. В анодной зоне, пульпу перемешивали электрическим агитатором с постоянной скоростью 500об/мин. Электролизер находился в терmostатированной водяной бане, чтобы поддерживать постоянной температуру.

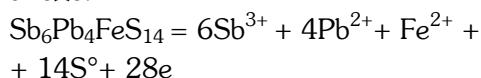
Для проверки реального извлечения выщелачивания свинца из концентрата в течение ЭП, остатки были дополнительно выщелочены раствором  $\text{CaCl}_2$  при условии:  $\text{CaCl}_2$  400 г/л,  $\text{pH} = 1$ , температура 60 °С, Ж: Т=10:1.

### Результаты и обсуждение

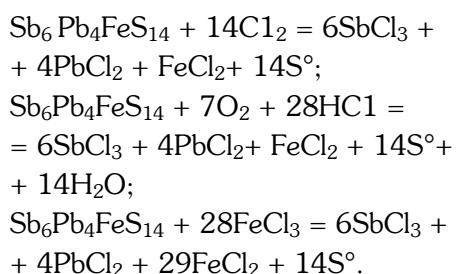
*Механизм электролиза пульпы со сложным сурьмяно-свинцовым концентратом.*

Процесс выщелачивания сложного сурьмяно-свинцового концентрата при электролизе пульпы (ЭП) в среде  $\text{HCl} — \text{NH}_4\text{Cl}$  очень сложен. В анодной зоне могут быть реализованы следующие способы:

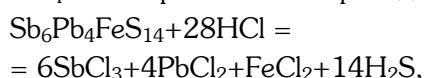
1. Анодное окисление. Когда частицы джемсонита сталкиваются с анодом, джемсонит будет окисляться на аноде:



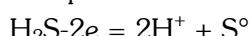
2. Химическое окисление минерала  $\text{Cl}_2$  и  $\text{O}_2$  при образовании их на графитовом аноде, и в случае  $\text{FeCl}_3$  также может окисляться джемсонит:



3. Химическое растворение. Кислотное растворение джемсонита может происходить в среде  $\text{HCl}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  с образованием сероводорода:

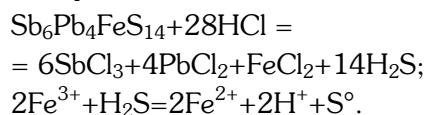


который затем окисляется:

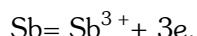


Окислитель  $\text{FeCl}_3$  главным образом реагирует с  $\text{H}_2\text{S}$ , а не с частицами джемсонита.

Когда джемсонит выщелочен в среде соляной кислоты, итоговое окисление минерала можно представить реакциям:

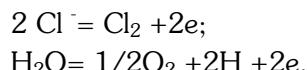


В катодной зоне, металлические ионы восстанавливаются и осаждаются:

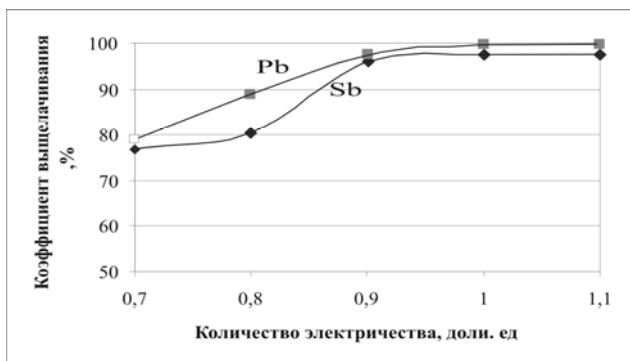


Для определения анодного механизма реакции джемсонита в ЭП, были сняты кривые поляризации в различных условиях.

Окисление  $\text{Cl}^-$  и  $\text{H}_2\text{O}$  на аноде осуществляется по реакциям:



Учитывая, что потенциалы реакции очень близки, а концентрация хлора низка, эти реакции могут осуществляться на аноде при потенциалах выше 1,10 V. При поляризации пульпы, содержащей частицы джемсонита,  $\text{Fe}^{2+}$  в среде  $\text{HCl-NH}_4\text{Cl}$ , происходит совместное окисление  $\text{FeCl}_2$  и частиц джемсонита. При этом вклад за счет окисления частиц джемсонита при контакте с анодом, менее значителен. При наличии частиц джемсонита, количество  $\text{FeCl}_3$  будет уменьшаться за счет взаимодействия с минералом, а  $\text{FeCl}_2$  будет окисляться на аноде снова и снова. Окислительно-восстановительная реакция  $\text{FeCl}_3$  и джемсонита — преобладающий способ выщелачивания джемсонита. Когда плотность тока выше 40 mA/cm<sup>2</sup>, возможно окисление  $\text{Cl}^-$  и  $\text{H}_2\text{O}$  на аноде. При исследовании механизма реакции анодного окисления установлено, что главная реакция на аноде это окисление  $\text{FeCl}_2$  с существующими в пульпе ионами железа, образование  $\text{FeCl}_3$  главного окислителя джемсонита. При отсутствии



**Рис. 2. Влияние количества электричества на выщелачивание сурьмы и свинца**

$\text{FeCl}_3$  выщелачивание сурьмы было всего 8 %.

Электролиз пульпы имеет органическую связь с окислительным выщелачиванием сурьмяно-свинцового концентрата в анодной зоне, восстановительным осаждением  $\text{Sb}^{3+}$  на катоде, и окислительным регенерированием окислителя ( $\text{Fe}^{3+}$ ) на аноде одновременно. Обе реакция окисления на аноде и реакция восстановления на катоде были осуществлены и полностью.

#### Влияние количества электрического тока на ЭП

Количество пропускаемого электрического тока в ЭП — решающий фактор выщелачивания сурьмяно-свинцового концентрата. Влияние количества электричества на соотношение выщелачивания сурьмы и свинца было установлено. Результаты исследования показаны на рис. 2.

Условия:  $\text{HCl}$  1 мол/л,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  150 г/л,  $\text{Fe}$  3 г/л, температура 60 °C, продолжительность электролиза 232 мин, крупность концентрата -0.047 мм 99 %, перемешивание пульпы при 500 об/мин, Ж: Т = 20:1.

Как видно из рис. 2, сурьмяно-свинцовый концентрат выщелачивается очень легко. При пропускании необходимого теоретического количества

электрического тока в расчете на сурьму в концентрате, соотношение выщелачивания сурьмы и свинца может достигать 98 % и 99 %, соответственно. Исследовали влияние времени выщелачивания на извлечение сурьмы и свинца.

В случае пропускания необходимого теоретического количества электрического тока в расчете на сурьму в концентрате, влияние времени выщелачивания на процесс выщелачивания сурьмы и свинца мало (от 2 до 7 часов), что показывает вновь, что сурьмяно-свинцовый концентрат выщелачивается легко.

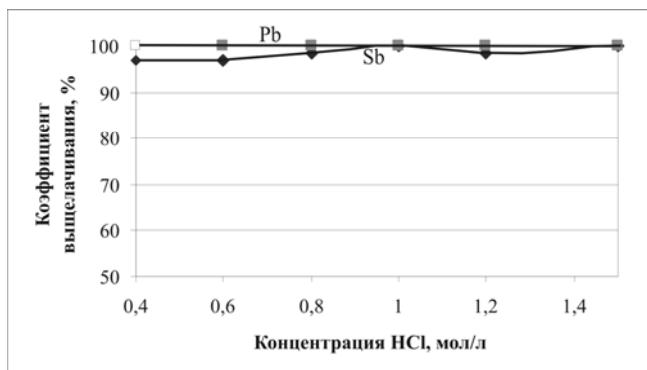
#### Влияние концентрации $\text{HCl}$ на ЭП

Необходимо поддерживать определенное количество  $\text{HCl}$  в пульпе. Добавлении  $\text{HCl}$  в пульпу не только способствует образованию  $\text{S}^{\circ}$ , улучшает растворимость  $\text{Sb}^{3+}$  в растворе, но также оказывает влияние на процесс уменьшения осаждения свинца на катоде. Влияние концентрации  $\text{HCl}$  на выщелачивание сурьмы и свинца представлено на рис. 3.

Условия:  $\text{NH}_4\text{Cl}$  150 г/л,  $\text{Fe}$  3 г/л, температура 60 °C, продолжительность электролиза 232 мин, крупность концентрата -0.047 мм 99 %, перемешивание пульпы при 500 об/мин, Ж: Т = 20:1, при пропускании необходимого теоретического количества электрического тока в расчете на сурьму в концентрате.

#### Влияние температуры

Влияние температуры на скорость выщелачивания минерала существенно. Температура влияет не только на скорость перемещения



**Рис. 3. Влияние концентрации HCl на выщелачивание сурьмы и свинца**

ионов в растворе, скорость реакции химического выщелачивания, но также влияет на электрохимическую скорость реакции на поверхности электрода. С другой стороны, чрезмерно высокая температура вызывает испарение электролита, что приводит к снижению стабильность электролита, увеличивает необходимое количество HCl и расход энергии и ухудшает условия работы. Оптимальная температура при ЭП была установлена в пределах 50- 60 °С.

#### Влияние анодной плотности тока

В ЭП, количество электрического тока, которое подается на аноды в единицу времени имеет существенный эффект на скорость выщелачивания сурьмы и свинца. Чем выше анодная плотность тока, тем выше количество агента окисления подается в единицу времени, тем лучше выщелачивается концентрат, и выше производительность. С другой стороны, высокая анодная плотность тока вызывает более высокое напряжение на ванне и более высокое потребление энергии.

Эффект анодной плотности тока оказывает меньшее влияние на соотношение выщелачивания сурьмы и

свинца, но влияет на напряжении ванны. Анодная плотность тока увеличивается с  $70\text{ A/m}^2$  до  $240\text{ A/m}^2$ , увеличивается производительность более, чем в три раза, но потребление энергии увеличивается на единицу сурьмяно-свинцового концентрата от 142 кВт·ч/т до 235 кВт·ч/т. Экономично регулировать анодную плотность тока в пределах  $150\text{ A/m}^2$  и  $200\text{ A/m}^2$  соответственно.

#### Влияние концентрации Fe (общей) на ЭП

В течение ЭП сурьмяно-свинцового концентрата, ионы железа, как главные окислители, принимают участие непосредственно в процессе выщелачивания сурьмяно-свинцового концентрата. Они оказывают влияние не только на эффект передачи электронов, но также изменяют реакции на аноде и снижают напряжение на ванне. Однако, чрезмерно высоко Fe (общая) концентрация в пульпе – отрицательно сказывается на ЭП. Это приводит к увеличению вязкости электролита и снижает эффективность тока. Необходимо управлять концентрацией Fe (общей) в пульпе от 4 г/л до 10 г/л соответственно (рис. 4).

Условия: HCl 1 мол/л,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  150 г/л, 60 °С, продолжительность электролиза 240 мин, крупность концентрата -0,047 мм 99 %, перемешивание пульпы при 500 об/мин, Ж: Т = 20:1, при пропускании необходимого теоретического количества электрического тока в расчете на сурьму в концентрате.

Гудмундит  $\text{FeSbS}$ , содержащийся в концентрате, растворяется полностью в этих условиях.

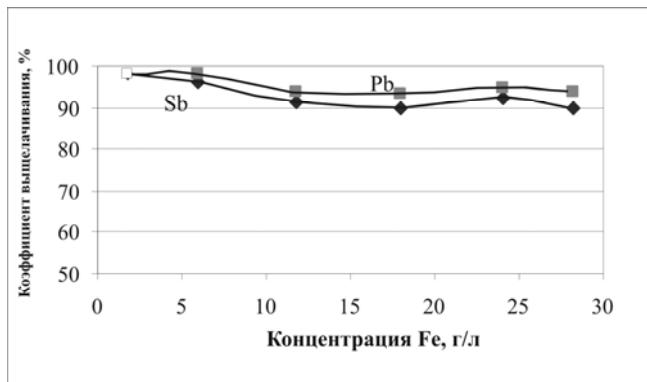


Рис. 4. Влияние концентрации Fe (общей) на выщелачивание сурьмы и свинца

### Извлечение серебра и обработка отходов (осадка)

Для улучшения извлечения серебра из концентрата, и снижения содержание его в металлической сурьме, в пульпу добавляли KI в течение ЭП. Серебро концентрировалось в остатке в виде  $PbJ_2$  и могло быть извлечено со свинцом при пирометаллургической переработке остатков.

Сурьма из концентрата извлекалась, свинец концентрата концентрировался в остатке в форме  $PbCl_2$ . Содержание свинца в остатке достигало выше 35 %. Для извлечения свинца и избавление от  $Cl^-$  одновременно, карбонат аммония использовали, чтобы трансформировать  $PbCl_2$  в  $PbCO_3$ .

Сера из отходов была удалена керосином. Свинцовый концентрат высокого качества ( $Pb$  выше 45 %,  $S$  ниже 15 %) и чистая сера были получены соответственно.

Показано, что  $FeCl_3$  реагирует с джемсонитом во время ЭП. Через окислительно-восстановительную реакцию  $FeCl_3$  и джемсонита,  $S^{2-}$  в джемсоните окисляется до  $S^0$  и формирует кристаллы серы.

### Сравнение ЭП с пирометаллургией

Использование ЭП для переработки сложного сурьмяно-свинцового концентрата является благоприятным. Потребление электроэнергии в среднем составило – 1377 кВт·ч на тонну сурьмы, расход соляной кислоты – 280 кг на тонну концентрата, а воды — не существенно.

Теоретический расход электроэнергии постоянного тока на 1 т катодной

сурьмы составил 1140 кВт·ч. Удельный расход электроэнергии зависит от двух основных показателей — напряжение на ванне и выход по току. На практике выход по току при работе с диафрагмами составляет 80-85 %, без диафрагм 45-55 %. Не меньшее влияние на расход электроэнергии, чем выход по току, имеет напряжение на электролизной ванне. Например, для щелочных растворов сурьмы напряжение разложения равно 1,71 В. Обычно на практике напряжение на электролизной ванне поддерживается в пределах 2,7-3,0 В. Процесс преобразования серы концентрата в  $S^0$  непосредственно, не только предотвращает загрязнения окружающей среды от  $SO_2$ , но также исключает неудобства транспортировки и складирования серной кислоты. Сравнение ЭП и существующей пирометаллургией показало, что стоимость продукции (1998) при пирометаллургии Sb \$ 1138,6 долл/т, Pb \$ 815,4 долл/т, а при ЭП Sb \$ 1010,8 долл/т, Pb \$ 650,8 долл/т. При стоимости сурьмы \$5300 американских долларов за 1 т сурьмы.

## **Выводы**

Оптимальные условия переработки сложного сурьмяно-свинцового концентрата ЭП были установлены:  $\text{NH}_4\text{Cl}$  200г/л,  $\text{HCl}$  1 мол/л, температура 60 ° С, [Sb] т 30 ~ 50 г/л, [Fe] т 3 ~ 8 г/л, отношение жидкое – твердое Ж: Т= 5:1 ~10:1, анодная плотность тока 150-200А/м<sup>2</sup>, при пропускании необходимого теоретического количества электрическо-

го тока в расчете на сурьму в концентрате. При таких условиях, металлическая сурьма марки 2\* со степенью чистоты 99.6 % была получена на катоде непосредственно. В то же самое время, извлечение сурьмы при выщелачивании — более чем 98 %. Свинец в концентрате остается в остатке в форме  $\text{PbCl}_2$ . При электролизе пульпы сурьму от свинца отделяют в одну стадию.

## **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Соложенкин П.М. Проблемы экологии и новые тенденции рационального использования золотосурьмяных руд и концентратов. Научные и технические аспекты охраны окружающей среды. Обзорная информация. ВИНИТИ.2006.№ 2. С.2-122.
2. Соложенкин П.М. Технология обогащения и переработки золотосурьмяных руд и концентратов. Цветные металлы. 2007. № 2. С.88-91.
3. Peter M. Solozhenkin, Evgenii V. Bondarenko. Extraction of antimony trioxide from gold-antimony concentrates by new solutioners.8th Conference on Environment and Mineral Processing. 24.6-26.6 2004. VSB-Tu OSTRAVA. Part II. P. 487-492.
4. Solozhenkin P.M., Bondarenko E.V., Panchenko G.M.. The Complex Antimony Ores Dressing and Following Concentrates Processing in Russia. Proceeding XXIV IMPC, 23-28 sentember 2008, V. II, P. 1634-1641.
5. Соложенкин П.М, Бондаренко Е.В. Гидрометаллургическая переработка комплексных сурьмяных концентратов и получение пигментов на основе сурьмы. Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов. Всероссийская научная конференция с международным участием. Материалы научно-технической конференции. Часть1. Апати-ты: Изд-во Кольского научного центра РАН. 2008. С.177-181.
6. Соложенкин П.М., Бондаренко Е.В. Комплексное использование сурьмяных руд Забайкальского края. Приоритеты и особенности развития Байкальского региона. Материалы III Международной научно-практической конференции, посвященной году планеты Земля и 85 — летию Республики Бурятия.31июля-2 августа 2008. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН.2008. С. 216-218.
7. Соложенкин П.М. Технология обогащения и переработки золотосурьмяных руд и концентратов. Прогрессивные технологии комплексной переработки минерального сырья. / Под. ред. В. А. Чантuria / М.: Издательский дом «Руда и Металлы». 2008.283 с. С.112-119.
8. Fatma Arslan, Duby Paul F, 1997. Electro-oxidation of pyrite in sodium chloride solutions, Hydrometallurgy, 46: 132-138.
9. C.Y. Wang, D. F. Qiu, P. H. Jiang. Technological Research on Complicated Antimony-lead Concentrate Slurry Electrolysis. Proceeding XXIV IMPC, 23-28 sentember 2008, V. II, P. 3154-3159
10. C.Y. Wang, D.F. Qiu, P.H. Jiang. Technological Research on Complicated Antimony- lead Concentrate Slurry Electrolysis. Proceeding XXIV IMPC, 23-28 sentember 2008, V. II, P. 3154-3159. ГИАБ

### **Коротко об авторе**

Соложенкин П.М. — доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник ИПКОН РАН, Институт проблем комплексного освоения недр РАН (ИПКОН РАН), тел. 360-07-40, e-mail: solozhenkin@mail.ru