

ОБЗОР СПОСОБОВ ПЕРЕРАБОТКИ СУЛЬФИДОВ МЕТАЛЛОВ С ВЫДЕЛЕНИЕМ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ СЕРЫ

Колесников А.С., Наторхин М.И., Нараев В.Н., Саипов А.А., Абилханова Е.А.

**Южно-Казахстанский государственный университет им. М.Ауэзова (160012, РК,
г.Шымкент, пр. Тауке-хана, 5), e-mail: kas164@yandex.ru**

**Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический
университет) (190013, РФ, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 26), e-mail
maxim.torin@gmail.com**

В настоящей статье приведен литературно - патентный обзор способов переработки сульфидов металлов с выделением элементарной серы. На настоящий момент в мире разработан ряд способов по переработке сульфидов с последующим выделением элементной серы. В обзоре рассмотрены такие методы и процессы переработки сульфидного сырья передовых компаний как «Тредвелл» по переработке халькопирита, американской фирмы «Дюваль» по процессу выщелачивания сульфидных концентратов, канадской фирмы «Шеррит Гордон Майнес», канадского завода «Томпсон», компаниями Японии, институтом горно-геологических наук США, а также ряда отечественных зарубежных ученых. В обзоре также приведены численные зонные расчеты электронной структуры сульфидов металлов, методы поляризованной спектроскопии комбинационного рассеяния кристаллов, методами гидротермального синтеза. Глубина обзора согласно литературно-патентных источников составила более 50 лет и отражает современные тенденции развития техники и технологий по методам и способам переработки сульфидного минерального и техногенного сырья с извлечением полезных металлов.

По результатам проведенного обзора удалось установить более сбалансированные с технико - экономической точки зрения современные способы и методы переработки сульфидного природного и техногенного с целью извлечения металлов.

Ключевые слова: сульфидные руды, способы переработки, сульфиды металлов, элементарная сера, извлечение металлов.

REVIEW OF METHODS FOR PROCESSING METAL SULPHIDES WITH ELEMENTARY SULFUR

Kolesnikov A.S., Natorkhin M.I., Naraev V.N., Saipov A.A., Abilkhanova E.A.

**M. Auezov South Kazakhstan state university (160012, RK, Shymkent, Tauke-khana
Ave., 5), e-mail: kas164@yandex.ru**

**Saint-Petersburg State Institute of Technology (190013, RF, Saint-Petersburg, Moskov
Ave., 26), e-mail: maxim.torin@gmail.com**

In this article, a literature and patent review of the methods for processing metal sulphides with the separation of elemental sulfur is given. To date, a number of methods for processing sulfides have been developed in the world,

followed by the isolation of elemental sulfur. The review considers such methods and processes of processing of sulphide raw materials of leading companies as Treadwell for the processing of chalcopyrite, the American company Duval for the process of leaching of sulphide concentrates, the Canadian firm Sherrit Gordon Maynes, the Canadian Thompson plant, the companies of Japan, the Institute of Mining - the geological sciences of the United States, as well as a number of domestic foreign scientists. The review also includes numerical band calculations of the electronic structure of metal sulfides, polarized spectroscopic methods for Raman scattering of crystals, and hydrothermal synthesis methods. The depth of view according to the literature and patent sources was more than 50 years and reflects the current trends in the development of technology and technology in methods and methods of processing sulfide mineral and technogenic raw materials with the recovery of useful metals.

Based on the results of the review, it was possible to establish more modern methods and methods of processing sulfide natural and man-made for the purpose of extracting metals, which are more balanced from the technical and economic point of view.

Keywords: sulfide ores, processing methods, metal sulphides, elemental sulfur, metal recovery.

В настоящее время гидрометаллургические процессы приобретают все большее значение в производстве металлов, так как позволяют более экономично (по сравнению с пирометаллургией) извлекать основные компоненты из бедных руд и концентратов [2]. По расчетам Канадских специалистов [3], переработка сульфидных материалов на серную кислоту становится рентабельной в том случае, когда потребители находятся на расстоянии не более 160 км от завода. В условиях удаленности заводов, когда основные потребители серной кислоты и сульфата аммония находятся далеко, так же становится выгодной получение и транспортировка серы именно в элементарном виде [4]. В настоящее время в мире разработано несколько способов переработки сульфидов с выделением элементарной серы.

Одним из старейших процессов переработки халькопирита можно считать процесс компании Тредвелл, протекающий по суммарным уравнениям [5-6]: $\text{CuFeS}_2 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{FeSO}_4 + 2\text{SO}_2 + 2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$.

В США фирмой «Дюваль» разработан процесс выщелачивания сульфидных концентратов раствором хлорида железа [7]: $\text{CuFeS}_2 + 3\text{FeCl}_3 = \text{CuCl} + 4\text{FeCl}_2 + 2\text{S}$.

В лаборатории Канадской фирмы «Шеррит Гордон Майнес» проводятся исследования по осуществлению процесса [8]: $2\text{SO}_2 + \text{FeS} = 2\text{S} + \text{FeSO}_4$ направленного, в основном, на поглощение газов окислительного обжига.

Из непосредственно электрохимических методов выщелачивания сульфидов следует отметить способ Канадской компании «ИНКО», осуществляемый на заводе «Томпсон» [9], по которому выщелачиваются аноды β - Ni_3S_2 и β' - Ni_3S_2 , подвергаются электролизу с выделением серы на аноде и никеля на катоде.

В Японии [10] прессовкой изготавливаются аноды из 30% ZnS и 70% графита, перерабатываемые следующим образом: $ZnS + (O) = ZnO + S$; $ZnO + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2O$.

С успехом осуществляется так же процесс электролиза Cu_2S - анодов в 1М H_2SO_4 , протекающий, по мнению исследователей института горногеологических наук США в три стадии [11]: $5 Cu_2S = Cu_9S_5 + Cu^+ + e$; $Cu_9S_5 = 4 CuS + 5Cu^+ + S + 5e$; $CuS = Cu^{2+} + S + 2e$.

В сульфидных рудах никель чаще всего присутствует в виде минерала пентландита, представляющего собой твердый раствор сульфидов никеля и железа $(Ni, Fe)S$, тесно связанный с пирротинном Fe_7S_8 , иногда никель встречается в природе в виде достаточно редкого минерала – миллерита (NiS) , не имеющего (пока) достаточного промышленного использования [12]. В продуктах плавки - фэйштейнах - никель находится в виде Ni_3S_2 . Анодные же шламы электролиза никеля содержат 90 % никеля в виде NiS и 10% в виде феррита: $NiO \cdot Fe_2O_3$ [13].

Кинетика окислительного выщелачивания плавленного сульфида Ni_3S_2 изучалась Чугаевым и Масленицким [14], в результате чего было установлено, что выщелачивание Ni_3S_2 протекает в две стадии: $Ni_3S_2 + H_2SO_4 + \frac{1}{2}O_2 = 2NiS + NiSO_4 + H_2O$; $NiS + 2O_2 = NiSO_4$, причем превращение Ni_3S_2 в NiS протекает быстро и заканчивается в течении 15 минут (при $125^\circ C$ и $p O_2 = 5$ атм.).

Обогащение поверхности Ni_3S_2 при серноокислотном выщелачивании NiS наблюдали Кипнис и Муравчик [15], отметившие, что NiS обладает наиболее высокими стационарными потенциалами в растворе H_2SO_4 среди ряда сульфидов $Ni_3S_2 - Ni_7S_6 - NiS$.

Сульфиды цветных металлов могут обладать различной кристаллической структурой и, соответственно – фазовым составом, что отражается на диаграммах состояния металл-сера [16-18]. Влияние кристаллической формы сульфида никеля на скорость его растворения в серной кислоте рассмотрели Беляков и Касиков [19], которые пришли к выводу, что наибольшей скоростью растворения обладает γ -сульфид никеля, получаемый из сульфатного раствора и идентичный природному миллериту; промежуточной скоростью - аморфный α - NiS , получаемый осаждением сульфида никеля из $NiSO_4$ с Na_2S , и - наименьшей скоростью - гексагональный β - NiS , получаемый прямым синтезом при температурах свыше $400^\circ C$.

Из всего вышеизложенного следует, что гексагональный β - NiS обладает из всех сульфидов наименьшей скоростью растворения в серноокислых растворах; кроме того, осаждение NiS на поверхности низших (по сере) сульфидов, безусловно, тормозит течение процесса и, поэтому необходимо искать пути растворения именно этого сульфида никеля.

Искусственный гексагональный β -сульфид никеля NiS (50%), и сульфиды других металлов, на которых гораздо лучше изучать поведение сульфидов в различных условиях,

могут быть синтезированы из порошкообразных металлов и серы в эвакуированной кварцевой ампуле по стандартной методике [20].

Необходимо отметить, что кислотное окислительное выщелачивание природных сульфидов никеля и искусственного миллерита было достаточно подробно изучено Лещем, Шнеерсоном и Фруминой [21 – 25] и обобщено Масленицким [26] и Шнеерсоном [27], а электрохимические исследования представлены в работах Иванова [28], Борбата [29 – 30] и рассмотрены Хейфецем и Гранем в книге [31]. Никелевые сульфидные штейны при автоклавном выщелачивании перерабатываются с выделением серо - водорода [32], что вообще не очень хорошо из-за ядовитости последнего [33].

В настоящий момент продолжают исследоваться технологии окислительного растворения сульфидов в медно - хлоридных и медно - сульфатных растворах по схемам [34]: $2\text{CuCl}_2 + \text{NiS} = \text{NiCl}_2 + 2\text{CuCl} + \text{S}$; $\text{CuSO}_4 + \text{NiS} = \text{NiSO}_4 + \text{CuS}$; $2\text{CuSO}_4 + 2\text{NiS} = 2\text{NiSO}_4 + \text{Cu}_2\text{S} + \text{S}$; $5\text{S} + 6\text{CuSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O} = 7\text{Cu}_2\text{S} + 8\text{H}_2\text{SO}_4$, причем процесс (1) протекает достаточно эффективно при температурах 90°C и суммарной концентрации хлоридов 160 - 200 г/л., процесс (2) - при температурах 90 - 100 ° C, а процесс (3) - при температурах порядка 160°C.

Оба процесса имеют некоторые недостатки:

Процесс (1) - большие концентрации хлоридов, мешающих дальнейшей переработке электролита.

Процесс (2) - необходимость высоких температур, а так же пассивация поверхности NiS за счет осаждения Cu₂S.

Понимание того, что изменение поверхности сульфидов при их растворении может приводить как к существенному ускорению (например, за счет питтинга – растрескивания поверхности и проникновения раствора вглубь сульфида [35-36]), так и к существенному замедлению, вызванному твердофазными превращениями сульфидов или пассивацией при образовании пленок на поверхности сульфида [37-46] привело к развитию новых методов исследования поверхности материалов, так как необходимо знать какие фазы, эпитаксиальные или пассивационные слои образуются на поверхности сульфидов, а также в случае гетерополиструктур, - для их исследования необходимо использовать и применять самые современные методы исследования поверхности материалов на настоящий момент, таких как растровая электронная спектроскопия и рентгенография.

В работе [47] Проведены численные зонные расчеты электронной структуры сульфидов MeS: NiS, CuS и ZnS. По результатам расчета сделан детальный анализ структуры валентных состояний; полученные парциальные плотности состояний сопоставлены с рентгеновскими SL(2,3) - и SK(b(1,3)) -эмиссионными спектрами. Показано, что форма спектров определяется разной степенью гибридизации различных Me(3d)-орбиталей с 3p-состояниями

серы. Степень гибридизации и симметрия гибридизующихся $Me(3d)$ -орбиталей определяются геометрией кристаллической решетки. В итоге возникают хорошо разделенные по энергии связывающие и антисвязывающие гибридные состояния $Me(3d)$ - $S(3p)$ и слабо гибридизующиеся $Me(3d)$ -состояния.

С помощью электронной спектроскопии и расчетов зонной структуры с использованием модельного гамильтониана исследована электронная структура сульфида никеля (NiS) в фазе миллерита [48]. По сравнению с гексагональной фазой NiS для данной высокопроводящей фазы расчеты зонной структуры дают более точное описание эксперим. спектра валентной зоны. Для описания некоторых особенностей эксперим. спектров при расчетах необходимо учитывать эффекты электронной корреляции, несмотря на то, что система является строго металлической. Расчеты подтверждают, что миллерит NiS является строго ковалентным pd -металлом. Сравнительное изучение гексагональной и миллеритной форм NiS позволяет получить информацию о зависимости спектральной функции pd -металла от ковалентности.

Методами поляризованной спектроскопии комбинационного рассеяния кристаллов исследуются оптические фононы в миллерите [49]. Тонкие пленки NiS_2 , имеющие перспективы применения в фотоэлектрохимических солнечных элементах, осаждали на Ti -подложки с использованием триэтанолamina как комплексообразующего агента. Определены оптимальные условия осаждения. Фоточувствительность пленок изучена методом вольтамперометрии в присутствии раствора тиосульфата натрия [50]. Методами DTA-TG-DTG и рентгеновской дифракции изучены механизм и кинетика окисления синтетического α - NiS кинетика окисления α - NiS в изотермических условиях. Для расчетов по модели Шарпа использованы результаты по степени обессеривания NiS . Определены кинетические выражения для степени конверсии α в реакции обессеривания: $-\ln(1-a)=k[1]t=27,89 \exp(-9860/T)t$ и $-\ln(1-a)=k[2]t=1,177 \exp(-4810/T)t$, где t - время реакции, $k[1]$ и $k[2]$ - константы скорости первой и второй стадий реакции. Получены значения энергий активации: $E[1]=82+4$ кДж/моль и $E[2]=40+2$ кДж/моль [50].

Таким образом, на основании рассмотренных в обзоре современных методов и способов по переработке минерального и техногенного сульфидного сырья удалось подобрать для разработки комбинированный метод комплексной переработки сульфидного сырья с извлечением из него металлов.

Список используемой литературы

1. Синельщикова Н.В., Макарова С.Н, Береговский В.И., Новикова Е.И. Гидрометаллургия меди и никеля. - М.: Цветметинформация, 1976.- 62с.

2. Canadian Mining and Metallurgical Bulletin, 1968, v.61, № 657, p.819.
3. Борбат В.Ф., Добросельская Н.П., Михайлов В.В. Производство элементарной серы из серных руд и при комплексной переработке сульфидных концентратов. - М.: Цветметинформация, 1971.- 91 с.
4. Chemical Engineering, 1970, v.77, №8, p.64 - 66.
5. Rosenzweig M. New copper technology is winning the ore .-Chemical Engineering, 1967, v.74, №25, p.88 - 92.
6. Цветная металлургия США.- под ред. Михайлова В.В. - М.: Цветметинформация, 1972.- 495 с.
7. Canadian Metallurgical Quarterly, 1971, v.9, № 4, p. 551 - 556.
8. Михайлов В.В., Синявер Б.В. Бюллетень «Цветная металлургия», 1970, № 18, с. 30.
9. Болдт Дж. Производство никеля. Пер. с англ. - М.: Цветметинформация, 1969.-160с.
10. Цветная металлургия Японии.- под ред. Давыдова Л.А. и др. - М.: Цветметинформация.- 1970.- 487 с
11. Transaction of the Society of Mining Engineering of AIME, 1968, № 242, p.780.
12. Берри Л., Мейсон Б., Дитрих Р. Минералогия. М.:Мир.,1987.- 592с.
13. Масленицкий И.Н., Зверевич Н.В. Гидрометаллургическое разделение металлизированного медно - никелевого фэйнштейна.- Цветные металлы, 1965,№1. С.46-47.
14. Чугаев Л.В., Масленицкий И.Н. Особенности автоклавного растворения плавленных сульфидов никеля и меди. - Труды института «Гипроникель».1965. Вып.24. с. 31 - 47.
15. Муравчик Б.Л., Кипнис Л.Я. О механизме окислительного растворения сульфидов никеля.- Журнал прикладной химии, 1982. Т.55.№12. с.2650 - 2654.
16. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. Т.1-4.М.: Государственное издательство Физико-математической литературы, 1959. – 982 с.
17. Элиот Р.П. Структуры двойных сплавов. Т.2.М.: Металлургия, 1970. - С.263.
18. Шанк Ф.А. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургия, 1973.-760с.
19. Беляков Е.А., Касиков А.Г. Влияние кристаллической формы моносulfида никеля на растворение в серной кислоте.- Журнал прикладной химии, 1983. Т.56. № 6, с. 1257 - 1261.
20. Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу. М.: Мир, 1985.Т.5. С.1795-1796.
21. Шнеерсон Я.М., Лещ И.Ю., Фрумина Л.М. Роль пирротина в процессе окислительного автоклавного выщелачивания сульфидов.-Труды института «Гипроникель», Л.:1966.№29,с.24 - 25.
22. Шнеерсон Я.М., Лещ И.Ю., Фрумина Л.М. Некоторые особенности автоклавного выщелачивания сульфидных руд. - Труды института «Гипроникель», Л.:1965.№22,с.109-122.

23. Шнеерсон Я.М., Ивановский В.В., Митенков Г.А., Фрумина Л.М. О поведении петландита при окислительном выщелачивании в автоклаве никельсодержащих пирротиновых концентратов.- Труды института «Гипроникель», Л.: 1975. №62, с.79 - 85.
24. Шнеерсон Я.М., Митенков Г.А., Ивановский В.В. и др. Об относительных скоростях окисления сульфидов никеля, меди и железа в процессе окислительного автоклавного выщелачивания. - Труды института «Гипроникель», Л.: 1975. №62, с.86 - 98.
25. Масленицкий И.Н., Доливо - Добровольский В.В., Доброхотов Г.Н. и др. Автоклавные процессы в цветной металлургии. М.: Металлургия, 1969.- 349с.
26. Шнеерсон Я.М. Научные основы процесса окислительного автоклавного выщелачивания сульфидных никелевых материалов и создание технологии переработки пирротиновых концентратов на Норильском ГМК. Диссер. Док. техн. наук. Л.:ЛГИ, 1988.
27. Иванов И.С. Стационарные потенциалы сульфидов никеля .- Журнал прикладной химии , 1968. Т.41. №4. С. 1017 - 1020.
28. Борбат В.Ф., Милых П.В., Михин В.А., Сорокин В.Г. Анодные процессы при электролизе никеля с различным содержанием серы .- Журнал прикладной химии, 1985. Т.58. № 12. С. 2657 - 2661.
29. Борбат В.Ф., Воронов А.Б. Автоклавная технология переработки никель - пирротиновых концентратов. М.: Металлургия, 1980. - 184с.
30. Хейфец В.Л., Грань Г.В. Электролиз никеля. М.: Металлургия., 1975.- 334с.
31. Калашникова М.И., Шнеерсон Я.М., Рябко А.Г., Волков Л.В. Гидрометаллургическая переработка штейнов. - Цветные металлы, 1998.№ 2. С. 60 - 63.
32. Справочник по электрохимии под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1981.- 488с.
33. Вредные вещества в промышленности Т.2.Л.Химия,1971.-624 с.
34. Набойченко С.С., Худяков И.Ф. Особенности гидротермального взаимодействия сульфидных минералов с сульфатом меди.- Цветные металлы, 1981, № 8, с.19 - 23.
35. Розенфельд И.Л. Коррозия и защита металлов.- М.:Металлургия,1969.- 448с.
36. Варыпаев В.Н., Зайцева Н.А. Электрохимическая коррозия и защита металлов.- Л.: ЛТИ, 1989.-100 с.
37. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электро - химическую кинетику.- М.: Высшая школа, 1983.- 400с.
38. Феттер К. Электрохимическая кинетика. - М.: Химия, 1967.- 856с.
39. Левин А.И. Теоретические основы электрохимии. - М.: ГОНТИ, 1969.- 430 с.
40. Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А. Теоретическая электрохимия. - Л.: Химия, 1981.- 424 с.
41. Скорчеллетти В.В. Теоретическая электрохимия. - Л.: ГОНТИ, 1959.- 608с.

42. Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы.- М.: Металлургия, 1993.-416 с.
43. Boiko E.M., Sharkov M.D., Boiko A.M. et. Investigation of the atomic, crystal and domain structures of materials, based on X-ray diffraction and data. TECHNICAL PHYSICS., nov.2015 T.60.,v 11. p.1575-1600.
44. Abdullin Kh. A.,Gabdullin M. T., Gritsenko L.V., Ismailov D. V., Kalkozova Zh. K., Kumekov S. E.,Mukash Zh. O., Sazonov A. Yu.,Terukov, E. I. Electrical, optical, and photoluminescence properties of ZnO films subjected to thermal annealing and treatment in hydrogen plasma. SEMICONDUCTORS, 2016. Том: 50 Выпуск: 8 Стр.: 1010 – 1014.
45. Marchenko, A. V., Terukov, E. I., Seregin, P. P., Rasnjuk, A. N.,Kiselev, V. S.Electron exchange between tin impurity Ucenters in PbS_zSe_{1-z} alloys. SEMICONDUCTORS. JUL 2016.Том: 50 Выпуск: 7. Стр.: 876-882.
46. Eugeny Ershenko, Alexander Bobyl, Mikhail Boiko, Yan Zubavichus, Vladimir Runov, Mikhail Trenikhin, Mikhail Sharkov. Fe₃P impurity phase in high-quality LiFePO₄: X-ray diffraction and neutron-graphical studies. IONICS 2017. DOI 10.1007/s11581-017-2068-z.
47. Павлов Н. С., Галкин В. А., Некрасов И. А.,Курмаев Э. З. Электронная структура и рентгеновские спектры сульфидов переходных металлов NiS, CuS и ZnS // Физ. тверд. тела . N 11 .- 2009 .С 2081-2084.
48. Krishnakumar S. R.,иShanthi N.,Sarma D. D. Electronic structure of millerite NiS // Phys. Rev. B Third Series. N 11 .- 2008 .- 115105/1-115105/6 .
49. Guillaume F.,иHuang S.,иHarris K. D. M.,Couzi M.,Talaga D. Optical phonons in millerite (NiS) from single-crystal polarized Raman spectroscopy // J. Raman Spectrosc. . N 10 .- 2008 .- 1419-1422 .-J08413743 .
50. Strbac Nada, Zivkovic Dragana, Mihajlovic Ivan, Boyanov Boyan, Zivkovic Zivan Mechanism and kinetics of the oxidation of synthetic a-NiS // J. Serb. Chem. Soc., N 2 .- 2008 .- 211-219 .- J07758380.

*Работа выполнена в рамках финансируемой темы «АР 05132500 «Фундаментальные исследования электрохимического поведения сульфидов цветных, редких и благородных металлов Казахстана с выходом на разработку эффективных инновационных технологий их комплексной, безотходной переработки с получением металлических нанопорошков и наногубок» ГУ МОН РК