СТАТЬИ

УДК 669.432

ТЕРМОДИНАМИКА СИСТЕМЫ Cu-Me-Fe-S-CH₄ (Me-Pb, ZN, AS)

Досмухамедов Н.К., Жолдасбай Е.Е., Аргын А.А., Кашаган А.Д.

Satbayev University, Алматы, e-mail: nurdos@bk.ru

В настоящей работе рассмотрена возможность прямого получения свинца из полиметаллических штейнов, применительно к условиям ТОО «Казцинк». Полиметаллические штейны заводской практики представлены расплавом сульфидов цветных металлов и железа. Большое значение для практики имеет исследование поведения сульфидов при совместном восстановлении природным газом и определении их равновесных концентраций в штейновой фазе. Рассмотрены термодинамические свойства сложных по составу полиметаллических штейнов системы Cu-R-Fe-S (R-Pb, Zn, As). Показано, что в заводских штейнах (область сечения Pb-PbS-FeS-Cu₂S) свинец растворен в металлической форме, количество которого зависит от температуры и состава. На основании термодинамического анализа взаимодействия компонентов штейна с природным газом установлено, что при восстановлении полиметаллических штейнов в первую очередь восстанавливается свинец, затем по мере снижения концентрации сульфида свинца начинают восстанавливаться железо и медь. Проведены термодинамические расчеты энергии Гиббса для реакций взаимодействия сульфида свинца с металлической медью и железом. Установлено, что рассмотренные реакции имеют отридательные значения во всем исследованном температурном интервале – 1273...1573 К. Установленное положение указывает на возможность использования в качестве восстановителя сульфида свинца меди и железа, которые можно вводить в процесс в виде шлаков, содержащих оксиды меди и железа.

Ключевые слова: полиметаллический штейн, восстановление, природный газ, сульфид свинца, медь, цинк, состав, температура, черновой свинец

THERMODYNAMICS OF THE SYSTEM Cu-Me-FE-S-CH₄ (Me-Pb, ZN, AS)

Dosmukhamedov N.K., Zholdasbay E.E., Argyn A.A., Kashagan A.D.

Satbayev University, Almaty, e-mail: nurdos@bk.ru

In this paper, we considered the possibility of direct production of lead from polymetallic mattes, as applied to the conditions of Kazzinc Ltd. Polymetallic mattes of factory practice are represented by a melt of sulfides of non-ferrous metals and iron. Of great importance for practice is the study of the behavior of sulfides during joint reduction with natural gas and the determination of their equilibrium concentrations in the matte phase. The thermodynamic properties of complex polymetallic mattes of the Cu–R–Fe–S system (R–Pb, Zn, As) are considered. It was shown that in factory mattes (the region of the Pb–PbS–FeS–Cu₂S cross section), lead is dissolved in metallic form, the amount of which depends on temperature and composition. Based on a thermodynamic analysis of the interaction of matte components with natural gas, it was found that when polymetallic mattes are restored, lead is first restored, then, as the concentration of lead sulfide decreases, iron and copper begin to recover. The thermodynamic calculations of Gibbs energy for the reactions of the interaction of lead sulfide with metallic copper and iron are carried out. It was established that the reactions considered have negative values in the entire temperature range studied – 1273 ... 1573 K. The established position indicates the possibility of using lead and copper sulfide as a reducing agent, which can be introduced into the process in the form of slags containing copper and iron oxides.

Keywords: polymetallic matte, reduction, natural gas, lead sulfide, copper, zinc, composition, temperature, crude lead

Повышенный спрос потребления минерально-сырьевых и энергетических ресурсов Казахстана привел к увеличению числа освоенных для эксплуатации новых месторождений полезных ископаемых. В переработку начали вовлекаться сложные по минералогическому и химическому составу полиметаллические руды и концентраты, что привело к увеличению выхода получаемых медь-, свинец содержащих полупродуктов и оборотных материалов, характеризующихся сложным химическим и фазовым составами. До определенного времени указанные продукты перерабатывались путем возврата их либо в голову процесса – на агломерирующий обжиг, либо на шахтную восстановительную плавку. В связи с резким ростом их объемов дальнейшее применение

таких приемов стало затруднительным, что потребовало поиска новых рациональных способов их переработки.

Одним из решений в направлении создания специализированной переработки свинцовых полупродуктов и оборотных материалов является действующая технология шахтной сократительной плавки (ШСП), используемая на ТОО «Казцинк». Цель самостоятельной, раздельной переработки практически всех полупродуктов и оборотных материалов в отдельно взятом агрегате — получение целевых продуктов: чернового свинца, штейна и цинксодержащих шлаков. Дальнейшая организация производства черновой меди из медносвинцовых штейнов делает данную технологическую схему наиболее завершенной,

что является бесспорным преимуществом перед другими известными решениями [1]. Тем не менее, как показали исследования данных заводской практики, технология не обеспечивает высоких технологических показателей по извлечению меди, свинца и цинка в целевые продукты [2].

Процесс сопровождается большим выходом шлаков (~36%) и высоким содержанием меди и свинца — 0,47 и 1,79%, соответственно. Такие шлаки характеризуются наличием сложных фазовых ассоциаций, которые необходимо учитывать для выбора технологических параметров процесса [3–5]. Выход пыли — до 12%. Распределение цветных металлов в пыль составляет, %: Си — 4,8; Pb — 3,3; Zn — 17,3. Высокая концентрация цинка в пыли снижает его извлечение в шлак, которое достигает ~65%. Извлечение мышьяка и сурьмы в пыль составляет 43 и 41%, соответственно.

Выход чернового свинца при плавке составляет -22%. Перераспределение свинца в сторону ухудшения между продуктами плавки: в штейн -26%, в шлак -2%, в пыль -3,5%, не обеспечивает должного извлечения его в черновой свинец, которое едва достигает 60%.

Высокое распределение сурьмы (~27%) и мышьяка (9%) в черновой свинец снижает его качество и увеличивает материальные затраты в последующих процессах рафинирования.

Особый интерес представляют получаемые медно-свинцовые штейны, выход которых достигает 30%. Содержание меди в них меняется в широком диапазоне – от 25 до 45%. Высокое содержание в них свинца до 25%, мышьяка и сурьмы – до 4 и 1%, соответственно значительно усложняет их переработку конвертированием. Повышенное содержание свинца в штейнах является источником потерь благородных металлов со штейнами. Дальнейшее конвертирование сложных по составу медно-свинцовых штейнов делает процесс рисковым и высоко затратным. При этом не обеспечивается получение черновой меди высокого качества: черновая медь соответствует низким маркам МЧС и МЧС-1. Дальнейшая их переработка огневым и электролитическим рафинированием сопровождается большими материальными и энергетическими затратами.

Сложившаяся обстановка требует изыскания новых решений: совершенствования технологии ШСП с получением более качественных по составу продуктов плавок, либо организации отдельной переработки медно-свинцовых штейнов с получением чернового свинца и товарного медного

штейна путем восстановительной их плавки. Теоретические основы восстановления металлов из чистых, двойных и тройных сульфидных систем природным газом имеют ограниченный характер и слабо освещены в научной литературе. Изучены лишь отдельные вопросы восстановления чистых сульфидов свинца, меди и цинка метаном и продуктами его конверсии, что требует проведения дополнительных исследований в данном направлении.

Цель настоящей работы — исследование взаимодействия компонентов медно-свинцового штейна природным газом и обоснование возможности восстановительной плавки медно-свинцовых штейнов с получением чернового свинца и медного штейна высокого качества.

Материалы и методы исследования

Оценка вероятного направления реакций, протекающих между компонентами медно-свинцовых штейнов и природным газом, проводилась по изменению термодинамических величин системы. Основное внимание уделено реакциям восстановления сульфидов цветных металлов и железа.

Термодинамический анализ проведен с учетом зависимости изобарно-изотермических потенциалов (свободная энергия Гиббса) реакций от температуры. Изменение свободной энергии Гиббса (ΔG^{o}_{T}) рассчитывали по формуле:

$$\Delta G^{o}_{T} = \Delta H^{o}_{T} - \Delta S^{o}_{T} * T, \qquad (1)$$

где ΔH^{o}_{T} , ΔS^{o}_{T} — стандартные значения энтальпии и энтропии системы, соответственно;

Т – абсолютная температура, К.

При расчетах энергии Гиббса (ΔG_T°) искомых реакций за стандартное состояние сульфидов цветных металлов и железа приняты чистые переохлажденные жидкие их сульфиды ($\mathrm{MeS}_{\mathrm{ж}}$). Для ряда летучих соединений цинка за стандартное состояние приняты газы. Исходные данные для расчетов получены из работы [6] и веб-сайта NIST-JANAF Thermo chemical Tables (http://kinetics.nist.gov/janaf).

Термодинамические расчеты реакций, принятые к анализу, проведены с использованием специальной программы, разработанной авторами.

Изменение константы равновесия реакции (Кр) в зависимости от температуры определяли исходя из выражения:

$$\Delta G^{\circ}_{T} = -RT \ln Kp = -19,155*T \lg Kp, (2)$$

где R — универсальная газовая постоянная $(R = 8,32*10^{-3} \text{ кДж/град·моль}).$

Результаты исследования и их обсуждение

Термодинамические свойства штейнов системы Cu-R-Fe-S (R-Pb, Zn, As)

По вопросу строения полиметаллических штейнов в научной литературе нет единого мнения [7–9]. Основу полиметаллических штейнов составляет диаграмма состояния Cu-Pb-Fe-S, ограниченная сечением $PbS-FeS-Cu_2S$, которая показана на рис. 1.

Характерная для медно-свинцовых штейнов диаграмма эвтектического типа PbS–FeS–Cu₂S с точкой тройной эвтектики $560\,^{\circ}$ C представлена на рис. 2. Псевдотройная система характеризуется полной взаимной растворимостью.

В многограннике Pb—Cu—Cu₂S—FeS—Fe свинец находится в металлической форме. В области Pb—PbS—FeS—Cu₂S он представлен металлической и сульфидной формами. В заводских штейнах (область сечения Pb—PbS—FeS—Cu₂S) свинец растворен в металлической форме, количество которого зависит от температуры и состава.

При восстановлении свинца из штейна в первую очередь из сульфида восстанавливается свинец, затем по мере снижения концентрации сульфида свинца начинают восстанавливаться железо и медь. По соображениям селективности разделения процесс ограничивают таким образом, чтобы медь оставалась в штейне в сульфидной форме, а железо — частично в металлической и сульфидной. Для этого в штейне оставляется небольшое количество суль-

фида свинца. При этом область заводских штейнов ограничивается линиями Cu,S-PbS-FeS-Fe-Pb [10].

Анализ строения штейновых расплавов и частных диаграмм состояния в системе Pb—Fe—Cu—S, ограниченной сверху сечением PbS—FeS—Cu₂S, показывает, что большую часть объема этой усеченной пирамиды составляет область расслаивания, которая опирается на грани Cu—Cu₂S—FeS—Fe, Fe—FeS—PbS—Pb, Pb—PbS—Cu₂S—Cu, и лишь одной грани Cu₂S—FeS—PbS она не касается. К этой грани узкой полоской прилегает область заводских полиметаллических штейнов. Воздействуя на штейны процессами, приводящими к получению свинца и меди, можно выделить их в отдельную металлическую фазу.

Заводские полиметаллические штейны в различных количествах содержат сульфид цинка. Металлический цинк в штейнах при температурах выше точек плавления практически не содержится, поскольку при этих температурах очень высока упругость паров (температура кипения цинка 907°С). Для реальных штейнов характерен участок диаграммы, ограниченный сечениями Fe–FeS–Cu₂S–Cu, Cu₂S–FeS–ZnS и Fe–Cu–ZnS (рис. 3).

Область цинксодержащих штейнов исследована недостаточно полно. Ряд сведений по данному вопросу приведено в работе [11]. Сульфид цинка обладает ограниченной растворимостью в штейнах. Так, при 1200°С растворимость ZnS в Cu₂S составляет 30%, что соответствует 20 мас.% Zn.

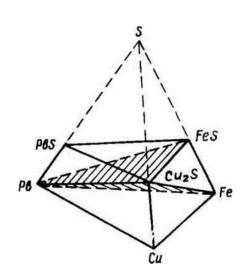


Рис. 1. Диаграмма Си-Рb-Fe-S

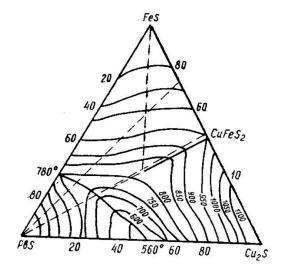


Рис. 2. Диаграмма состояния системы PbS-FeS-Cu,S

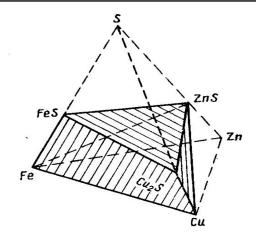


Рис. 3. Область штейнов в системе Cu-Fe-Zn-S

В сернистом железе растворимость цинка меньше и при этой температуре составляет 3,3%. Растворимость сульфида цинка в штейнах также снижается при замещении полусернистой меди сульфидом свинца. В полиметаллических штейнах при 1100°С повышение содержания меди с 14 до 45% приводит к увеличению содержания цинка, в виде ZnS, от 3,0 до 10%.

Содержание цинка в реальных штейнах обычно не превышает 8%, так как сернистый цинк уже в небольших количествах сильно повышает температуру начала кристаллизации. Особенно это присуще составам в области 30–35% меди, т.е. заводским штейнам.

Увеличение мышьяка в сульфидных рудах генерировал экспериментальные исследования по вопросу изучения термодинамических свойств двойных Me—As (Me—Cu, Pd, Zn) и сложных сульфидных систем Zn—Cu—As—S, Zn—Pb—As—S, Zn—Cu—As—Pb—S. Фазовые соотношения и термодинамика равновесных фаз указанных систем подробно изучены в работе [12]. Наличие мышьяка в сульфид-

ных системах сопровождается образованием различных ассоциаций – интерметаллидов (соединения металлов с мышьяком) и сульфосолей. При нехватке серы в сульфидных системах наблюдается резкое повышение образования интерметаллидов меди и железа. Результаты проведенных исследований показали, что количество As значительно снижает температуры плавления чистых сульфидов, сульфосолей или их сплавов. Установлено, что $PbAs_2S_4$ (As-28,6 ат.%) плавится при температуре ~ 305 °C, тогда как $Pb_3As_4S_0$ (As-25 ат.%) плавится неконгруэнтно при 458°С, а Pb₉As₄S₁₅ (As-14,3 aт.%) плавится инконгруэнтно при 549°C. CuAsS (As-33,33 ат. %) плавится при 596°C, тогда как энаргит Cu₃AsS₄, с низким содержанием мышьяка (As-12,5 ат.%), плавится при 672°С. Эффект увеличения сульфосолей содержащих свинец, по мере снижения температуры их плавления, больше, чем в системах с медью.

Полученные результаты имеют принципиальное значение для практики. Повышение содержания мышьяка в штейнах ведет к образованию сложных ассоциаций мышьяка (интерметаллиды, сульфосоли) и оказывает сильное влияние на перераспределение меди и свинца между продуктами плавки.

Термодинамический анализ реакций восстановления сульфидов тяжелых цветных металлов и их сплавов природным газом

При плавке полиметаллического сульфидного сырья большое значение имеет определение поведения сульфидов при совместном их восстановлении природным газом. Механизм восстановления сульфидов цветных металлов и железа из медно-свинцовых штейнов природным газом можно представить системой реакций, приведенных в таблице.

Расчетные значения изменения энергии Гиббса ($\Delta G^0_{_{\rm T}}$) восстановления сульфидов цветных металлов и железа природным газом

| No | Реакция | Изменение энергии Гиббса, $\Delta G^0_{_{\mathrm{T}}}$, кДж/моль | | | Температурная зависимость $\Delta G^0_{T^2}$ |
|----|---|---|--------|----------|--|
| | | Температура, К | | кДж/моль | |
| | | 1273 | 1473 | 1573 | |
| 1 | $2PbS_{_{\mathcal{H}}} + CH_{_{4}} = 2Pb_{_{\mathcal{H}}} + C_{_{TB}} + 2H_{_{2}}S_{_{\Gamma}}$ | -1,28 | -18,88 | -31,91 | $\Delta G_{T}^{0} = 150,63-0,122*T$ |
| 2 | $2ZnS_{_{\mathcal{H}}} + CH_{_{4}} = 2Zn_{_{\Gamma}} + C_{_{TB}} + 2H_{_{2}}S_{_{\Gamma}}$ | 181,41 | 160,16 | 139,06 | $\Delta G_{T}^{0} = 446,5-0,209*T$ |
| 3 | $2Cu_2S_{_{\mathcal{H}}} + CH_4 = 4Cu_{_{\mathcal{H}}} + C_{_{TB}} + 2H_2S_{_{\Gamma}}$ | 75,36 | 70,75 | 63,15 | $\Delta G_{T}^{0} = 167,34-0,071*T$ |
| 4 | $2\text{FeS}_{\text{\tiny m}} + \text{CH}_4 = 2\text{Fe}_{\text{\tiny m}} + \text{C}_{\text{\tiny TB}} + 2\text{H}_2\text{S}_{\text{\tiny \Gamma}}$ | 61,94 | 50,03 | 38,35 | $\Delta G_{T}^{0} = 205,69-0,113*T$ |
| 5 | $4PbS_{x} + CH_{4} = 4Pb_{x} + CS_{2r} + 2H_{2}S_{r}$ | 84,81 | 50,21 | 24,71 | $\Delta G_{T}^{0} = 382,8-0,24*T$ |
| 6 | $4ZnS_{x} + CH_{4} = 4Zn_{r} + CS_{2r} + 2H_{2}S_{r}$ | 450,21 | 408,32 | 366,68 | $\Delta G_{T}^{0} = 974,54-0,412*T$ |
| 7 | $4Cu_2S_{x} + CH_4 = 8Cu_{x} + CS_{2r} + 2H_2S_{r}$ | 238,11 | 229,49 | 214,86 | $\Delta G_{T}^{0} = 416,22-0,138*T$ |
| 8 | $4 \text{FeS}_{\text{x}} + \text{CH}_{4} = 4 \text{Fe}_{\text{x}} + \text{CS}_{2\text{r}} + 2 \text{H}_{2} \text{S}_{\text{r}}$ | 211,26 | 188,05 | 165,26 | $\Delta G_{T}^{0} = 492,92-0,222*T$ |

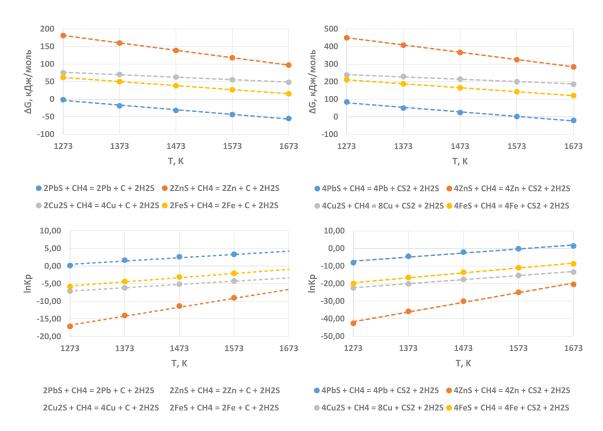
Расчетные значения изменения $\Delta G^0_{\ T}$ и константы равновесия (lnK р) реакций восстановления сульфидов природным газом в температурном интервале 1273 ... 1673 К показаны на рис. 4.

Отрицательными значениями энергии Гиббса характеризуется исключительно реакция 1, протекание которой сопровождается образованием элементного углерода и газообразного продукта — сероводорода (H,S).

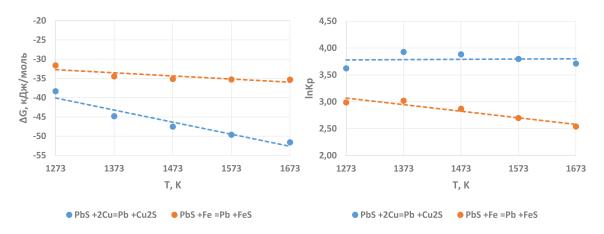
Из практики производства свинца известно, что металлическое железо и медь

вытесняют свинец из его сульфида. Это подтверждается термодинамическими данными, приведенными на рис. 5.

Реакции взаимодействия PbS с железом и медью сопровождаются отрицательными значениями энергии Гиббса во всем исследованном температурном интервале. Это позволяет использовать возможность восстановления сульфида свинца в присутствии оксидов железа и меди. Необходимые оксиды могут вводиться в процесс в виде отвальных шлаков.



 $Puc.\ 4.\ Изменение\ \Delta G^{0}_{\ T}\ u\ lnK_{_{D}}\ peakųий\ (1)–(8)\ в\ температурном интервале\ 1273\ ...\ 1673\ K$



Puc. 5. Изменение $\Delta G^0_{\ T}$ и $lnK_{\ p}$ реакций восстановления сульфида свинца металлической медью и железом

Для установления равновесных концентраций сульфидов в штейне проанализируем с термодинамической точки зрения реакцию восстановления сульфида свинца металлическим железом и медью:

$$PbS + Me \leftrightarrow Pb + MeS$$
, (1)

где Ме – металлическое железо и медь.

Константа равновесия (K_p) реакции (1) имеет вид:

$$K_{p} = a_{pb} * a_{MeS} / a_{PbS} * a_{Me}.$$
 (2)

Из выражения (2) равновесное отношение концентраций сульфидов определится зависимостью:

$$a_{MeS} / a_{PbS} = K_p * a_{Me} / a_{Pb}.$$
 (3)

Металлические свинец, медь и железо в интервале исследованных температур представляют собой конденсированные фазы, ограниченно растворимые в сульфидной фазе. Принимая активности чистых металлов равной единице для равновесных концентраций сульфидов можно записать:

$$a_{MeS} / a_{PbS} = K_{p}. \tag{4}$$

Результаты расчетных значений активности цинка в зависимости от изменения отношений FeS:PbS, $Cu_2S:PbS$; ZnS:PbS и температуры показывают, что при $T=1500~\rm K$ совместное восстановление железа и свинца возможно, когда концентрация FeS более чем в 17 раз превышает концентрацию PbS. Еще большее, почти в 46 раз, превышение концентрации требуется для совместного восстановления меди и свинца.

Проведенный термодинамический анализ восстановления сульфидов из их сплавов природным газом показывает принципиальную возможность прямого получения металлического свинца. При этом имеется возможность селективно перевести свинец в черновой металл, медь, железо оставить в виде сульфидов в штейне, а цинк извлечь в возгоны.

Выводы

1. В результате анализа исследований термодинамики полиметаллических штейнов, представленных диаграммой состояния Cu–Pb–Fe–S установлено, что в многограннике Pb–Cu–Cu₂S–FeS–Fe свинец находится в металлической форме. По-

казано, что в области заводских штейнов, описываемых сечением Pb–PbS–FeS–Cu $_2$ S, свинец представлен металлической и сульфидной формами.

- 2. Показано, что наличие мышьяка в сульфидных системах Cu–R–Fe–S (R Pb, Zn, As) сопровождается образованием различных ассоциаций интерметаллидов (соединения металлов с мышьяком) и сульфосолей. При нехватке серы в сульфидных системах наблюдается резкое повышение образования интерметаллидов меди и железа.
- 3. На основании термодинамических расчетов энергии Гиббса реакций восстановления сульфидов из их сплавов природным газом показана принципиальная возможность прямого получения металлического свинца с селективным переводом меди и железа в штейн, а цинка в возгоны.

Список литературы

- 1. Dosmukhamedov N.K. Increase of ecological safety and resource-saving in non-ferrous metallurgy. European Journal of Natural History. 2013. № 1. P. 43–46.
- 2. Досмухамедов Н.К., Жусупбеков С.С., Сатимова Е.Г. Методика оценки качества металлургических процессов // Современные наукоемкие технологии. 2013. № 4. С. 34–39.
- 3. Coursol P., Valencia N.C., Mackey Ph., Bell S., Davis B. Minimization of Copper Losses in Copper Smelting Slag During Electric Furnace Treatment. JOM. 2012. V. 64. P. 1305–1313.
- 4. Котыхов М.И., Федоров А.Н., Лукавый С.Л., Хабиев Р.П. Изучение распределения меди между шлаком и свинцом в барботажном восстановительном процессе // Цветные металлы. 2014. № 2. С. 40-44.
- 5. Djordjevic P., Mitevska N., Mihajlovic I., Nikolic D. Effect of the slag basicity on the coefficient of distribution between copper matte and the slag for certain metals. Mineral Processing & Extractive Metall. Rev. 2014 Vol. 35. P. 202–207. DOI: 10.1080/08827508.2012.738731.
- Turkdogan E.T. Physical Chemistry of High Temperature Technology. Academic Press, 1980.
- 7. Досмухамедов Н.К., Жолдасбай Е.Е. Степень металлизации медно-свинцовых штейнов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2019. № 1. С. 9–16.
- 8. Schlesinger M.E., King M.J., Sole K.C., Davenport W.G. Extractive Metallurgy of Copper. 2011. 411 p.
- 9. Shishin D., Jak E., Decterov S.A. Thermodynamic assessment of slag—matte—metal equilibria in the Cu-Fe-O-S-Si system. Journal of Phase Equilibria and Diffusion. 2018. P. 456–475.
- 10. Ахмедов М.М., Теймурова Э.А. Переработка высокожелезистых сульфидных свинцовых концентратов. Баку, 2008. 252 с.
- 11. Ванюков А.В., Исакова Р.А., Быстров В.П. Термическая диссоциация сульфидов металлов. Алма-Ата: Наука, 1978. 272 с.
- 12. Tesfaye F., Taskinen P. Phase Equilibria and Thermodynamics of the System Zn-As-Cu-Pb-S at Temperatures Below 1173 K. Helsinki. 2011. 46 p.