

## NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES OF GEOLOGY AND TECHNICAL SCIENCES

ISSN 2224-5278

Volume 3, Number 423 (2017), 129 – 142

L. V. Sokolovskaya, S. A. Kvyatkovskiy, A. S. Semenova, L. P. Kim, R. S. Seisembaev

Institute of Metallurgy and Ore Benefication JSC, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: sem.an@mail.ru

**DEPENDENCE OF SULFIDE-ALKALINE LEACHING  
OF OXIDIZED LEAD-ZINC BARITE ORES SINTERS**

**Abstract.** Learned the regularities of sulphide-alkali leaching sinters of oxidized lead-zinc-barite ore of Alashpay deposit. Sinter obtained at a temperature of 850 °C, 2.5 hours exposure, the content in the charge of 25% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 15 % carbon-containing reductant. Research the process of leaching of oxidized ores sinter made at temperatures of 25, 50, 75, 90 °C, the concentration of sodium sulphide is 0; 0.4; 0.8; 1.0; 1.5; 2.0 moles/l, leaching duration 1 and 2 hours, L/S ratio = 3:1 ÷ 4:1. SEM-EPMA study of sinters, leaching cakes showed, that thiocompounds of heavy non-ferrous metals hydrometallurgical processing of sulfide-alkaline solution decompose, lead, zinc and copper sulfides turned into cakes. There is accumulation of heavy non-ferrous metals in cakes, %: lead up to 40 %, zinc up to 1.07 %, copper up to 0.42 %, which then are processed with traditional methods with gaining raw lead and zinc slag. In cakes, content of heavy non-ferrous metals increases in 4.5-5.5 times. The optimum conditions for leaching of oxidized ores sinters are: temperature 90 °C, L/S ratio = 4:1, concentration of sodium sulphide 2,0 mol/l, promote complete conversion of barium compounds in sulfide-alkaline solution, from which subsequently precipitated barium carbonate with soda, which is a raw material for producing metallic barium. Using methods of thiosalts metallurgy allow to solve the problem of recycling of oxidized lead-zinc-barite ores with extraction of all valuable components in commercial products.

**Keywords:** sintering, thiosalts of nonferrous metals, sodium sulfide, barium sulfide, an alkali sulfide solution, leaching, yield of cake.

**Introduction.** Complex processing of oxidized lead-zinc-barite ore using thiosalts metallurgy method comprises ore sintering in a reducing atmosphere in the presence of sodium sulfate, leaching sinter, containing non-ferrous metals thiosalts, melting cake leach into raw lead. The effectiveness of the technological scheme is largely determined by the leaching of sinter operation, as non-ferrous metals thiosalts have different solubility in sulphide-alkaline solution, which opens up the possibility of a high selectivity at this stage [1-5]. Containing non-ferrous metals thiosalts sinters leaching regularities research, have considerable interest and limited character.

Conduct of non-ferrous metals in aqueous solutions questions, including sulfide, thiosulfate complexes, studied at the prospect of the development of effective technologies of opening different types of raw materials, with the release of valuable components. One such example is thiosulfate leaching of sulphidic raw materials containing precious metals [6]. It is noted that the thiosulfate leaching ores containing precious metals at normal temperatures can dramatically reduce reagent consumption, with a dissolution rate comparable to the rate cyanidation.

The complex technology of processing antimony oxide-sulphide concentrates and semiproducts, including electrical melting on thiosalts, molten glass and circulating dust. The melt of thiosalts negotiable sublimates is processed by leaching and release of antimony from sulfide-alkaline solutions by electrolysis or by cementation on aluminum. Extracting antimony from this process is a solution of 99.0% [7, 8].

There is proposed method for processing copper electrolytic slime melting on the matte-slag melt comprising thiosalts non-ferrous metals and raw lead, which concentrate the precious metals. Molten slag-matte is leached with subsequent separation of selenium, tellurium and arsenic [2, 9, 10].

Using the technologies developed, based on physico-chemical properties non-ferrous metals thiosalts, for research object - oxidized lead-zinc-barite ore of Alashpay deposit, it is difficult and cannot be used for the processing of these complex materials.

Completed earlier studies of sintering ore of Alashpay deposit made possible to determine the optimum temperature in the range of 800-900 °C, the dependence further hydrometallurgical processing of the sinter are not clarified, so that it becomes necessary to examine the issues of sulfide-alkali leaching sinters.

### Experimental Part and Results Discussion

The object of study - sinters oxidized lead-zinc-barite ore of Alashpay deposit. Reagents: sodium sulfate, carbonaceous reducing agent, sodium sulfide. Methods of analysis: spectral, X-ray, X-ray fluorescence, atomic adsorption, chemical. Equipment: electrical chamber furnace, laboratory facility for sinter leaching, including thermostatically controlled reaction vessel in which the temperature is maintained to within  $\pm 0.01$  °C. To eliminate the vaporization process on the reaction vessel was installed water condenser, stirring was carried out with a glass stirrer speed of 600 rot/min. Dependence of the process of leaching of oxidized ores sinter of Alashpay deposit researched at temperatures of 25, 50, 75, 90 °C, the concentration of sodium sulphide is 0; 0.4; 0.8; 1.0; 1.5; 2.0 mol/l, leaching duration 1 and 2 hours, L/S ratio = 3:1 ÷ 4:1.

In research sinter obtained at a temperature of 850 °C, 2.5 hours exposure, the content in the charge of 25% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 15% carbon-containing reductant.

An electronic probe in the sample sinter analyzed, deciphered, and diagnosed the following mineral phases: a lead-containing complex formation leadhillite (Pb<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)(CO)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>), hyalophane ((K,Ba)[Al(Si,Al)Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>], pyromorphite, galena, cerussite, tetradymite, iron oxides, native silver and non-metallic minerals – barite, quartz, muscovite, feldspar, calcite, and others (Figure 1).

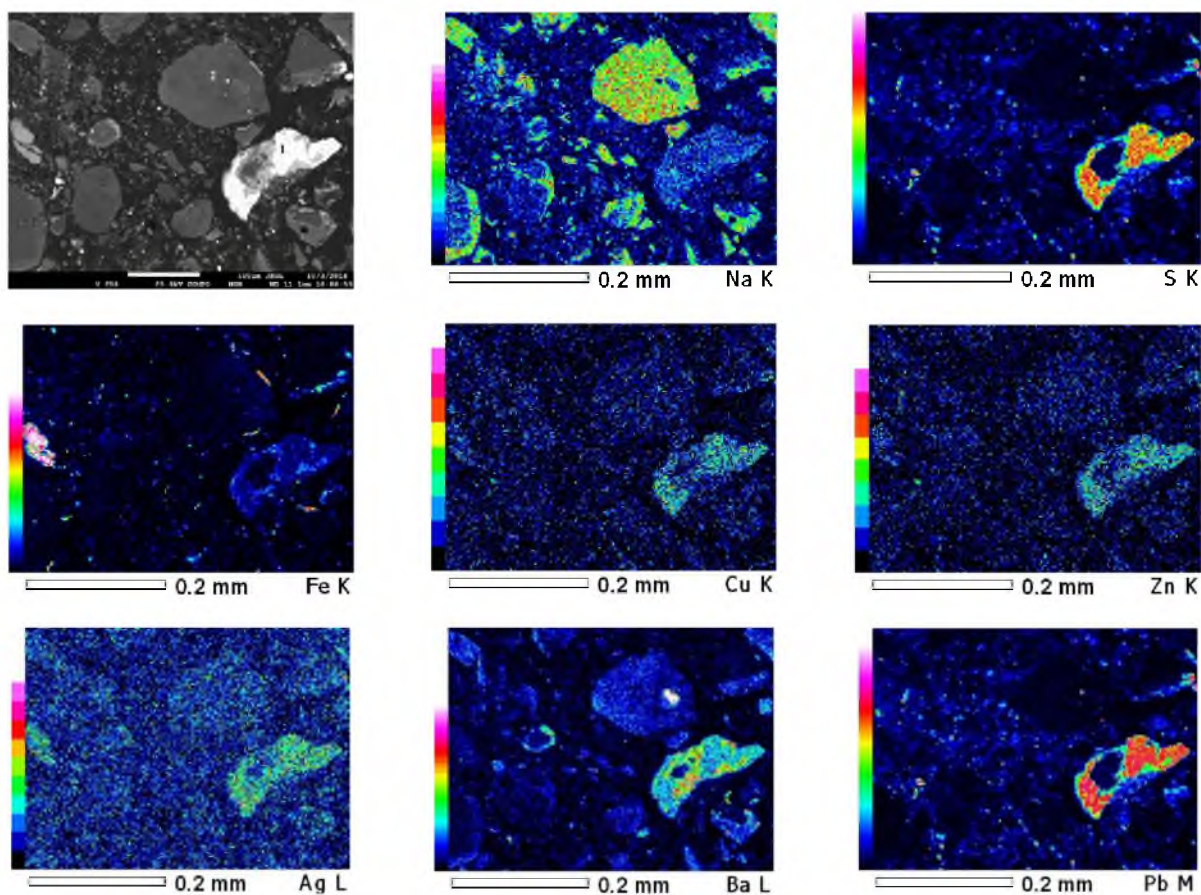


Figure 1 – The splice barite with lead new formation leadhillite, hyalophane in sinter (COMPO,  $\times 250$ ) and the concentration of elements in minerals sinter (EDS,  $\times 250$ ): 1 – leadhillite; 2 – hyalophane.

Sinter XRD (Figure 2) allowed to determine the formation of barium metasilicate ( $\text{BaSiO}_3$ ), spotted the compound  $\text{Ba}_4\text{Si}_6\text{O}_{16}$ , which is a part of solid solutions group. Distinctive is a fact that during the sintering, formation of the barium silicates starts at the lower temperatures compared to the data from diagram of condition of system  $\text{BaO-SiO}_2$ .

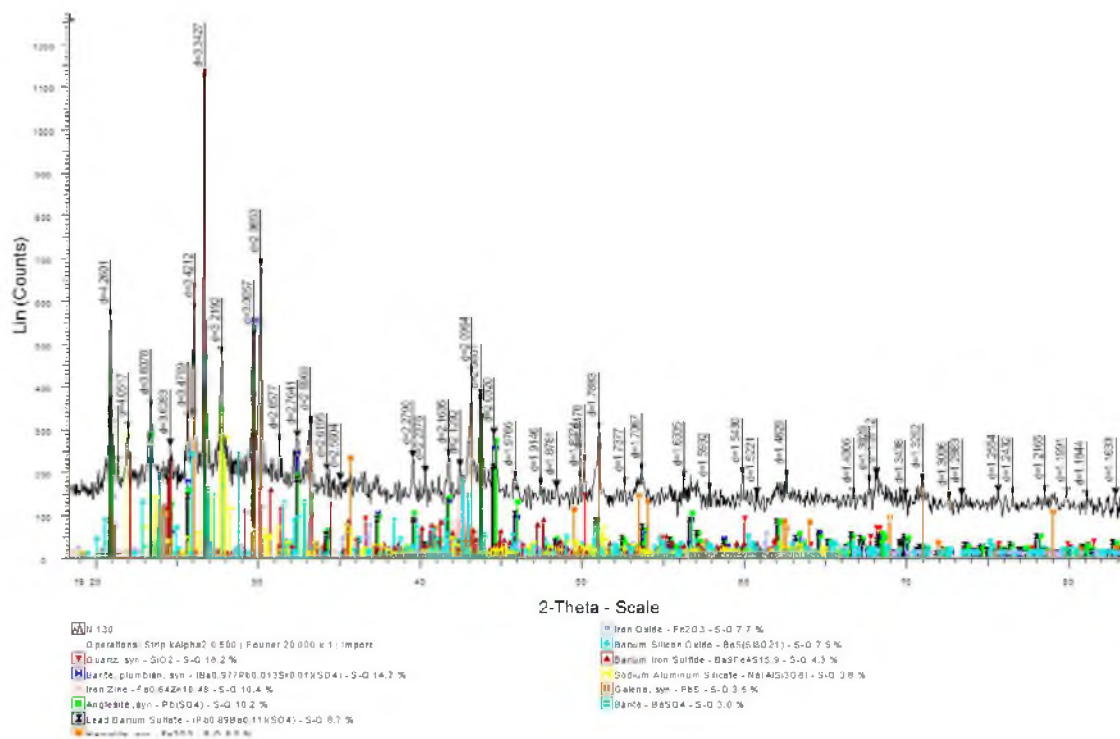


Figure 2 – The XRD pattern of sinter charge 25 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and 15 % C, obtained under optimal conditions

Analysis of x-ray analysis results of the sinter, synthesized at 1073 K is witnessing that besides solid solutions based on  $\text{BaO}$  and  $\text{SiO}_2$ , the destruction of the crystal grid of barite is happening with the obtaining of sulfate-sulfite complex  $\text{Ba}(\text{SO}_3)_{0.3}(\text{SO}_4)_{0.7}$ . In the sinter, presence of barium thiosalts is marked, where cation of barium is an initiator of formation of thiosalts of the type  $\text{Ba}_n\text{Me}_m\text{S}_z$ , identified thio-compounds  $\text{BaCu}_2\text{SnS}_4$ ,  $\text{Ba}_3\text{FeS}_5$ ,  $\text{BaFe}_2\text{S}_4$ ,  $\text{Ba}_9\text{Fe}_4\text{S}_{15}$ .

Sinter leaching process in aqueous-alkaline solutions sulfide proceeds by dissolution of non-ferrous metals thiosalts such as barium and iron, to cake are transferred sulphides of heavy nonferrous metals and gangue components. Increasing concentrations of sodium sulphide from 0 to 2.0 mol/l in the leaching of the cake enhances solubility of non-ferrous metal compounds, and consequently the amount of dissolved sinter is increased, cake weight is reduced, which allows to concentrate heavy metals in the cake colored with a minimum amount of impurities. It is found that the leaching sinter at 25 °C, increasing concentrations of  $\text{Na}_2\text{S}$  from 0 to 2.0 mol/l cake yield decreases ranging from 11.2 to 12.6%. Increasing the length of the process from 1 to 2 hours to reduce the cake output to 0.4-2.6%, changing the L/S ratio from 3:1 to 4:1 cake output decrease by 0.2-0.8% is observed (Figure 3 a). Study of sinter leaching at 50 °C showed that the cake output is reduced in the range of 11.6-13.6%. Increasing the process time of 1 to 2 hours leads to a decrease of the cake on average 1.0-3.0%, changing the L/S ratio from 3:1 to 4:1 reduces cake output to 0.6-2.4% (Figure 3 b). Dependence of the hydrometallurgical sinter processing at 75 °C testify that cake output is reduced in the range of 12-15% (Figure 3 c). Increased sinter leaching duration of 1 to 2 hours reduces the cake output to 1.4-4.0%. Changing the L/S ratio from 3:1 to 4:1 determined that in this range cake yield reduced to 0.4-3.8%. Study of dependence of increasing the sinter leaching process temperatures up to 90 °C made possible to determine that increasing the sodium sulfide concentration of 0 to 2.0 mol/l affects the cake output decline in the range of 12-16.5%, duration of leaching from 1 to 2 hours reduces the cake output to 0.4-4.8%. Changing the L/S ratio from 3:1 to 4:1 reduces the output of cake in the range of 0.4-3.4% (Figure 3 d).

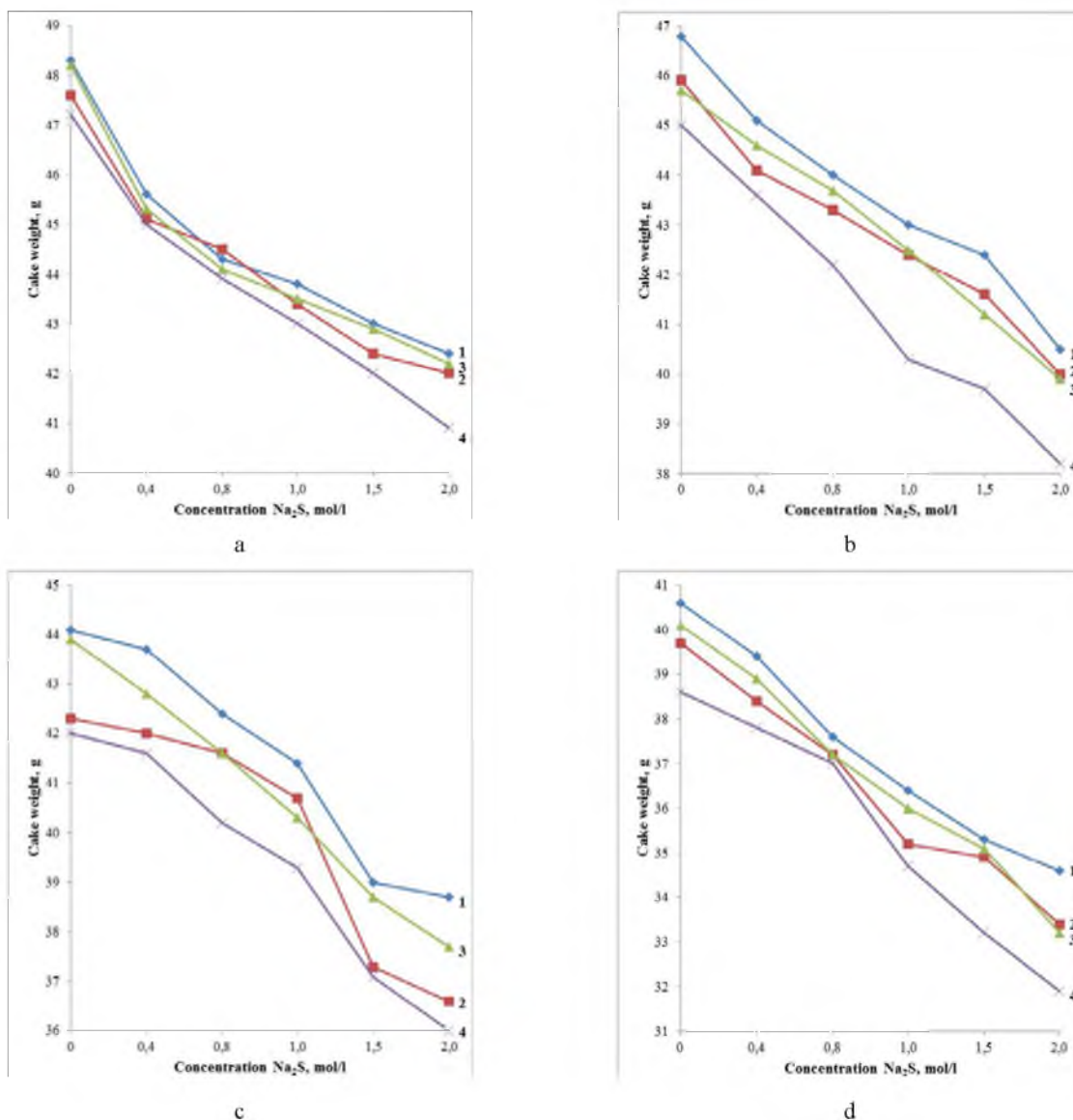


Figure 3 – Dependence of cake weight change of the  $\text{Na}_2\text{S}$  concentration, L/S ratio (1, 2 - 3:1; 3, 4 - 4:1), duration (1, 3 - 1 h; 2, 4 - 2 h) and different temperatures, °C: a - 25; b - 50; c - 75; d - 90

In content of the cakes leaching at 25 °C with increasing concentrations of  $\text{Na}_2\text{S}$  from 0 to 2.0 mol/l there is an increase in the lead content of 8.56 to 9.7 %, zinc from 0.249 to 0.4 % copper from 0.084 to 0.128 %, where in the content of metal compounds cakes that dissolve in alkaline-sulfide solutions, somewhat reduced: for barium from 7.44 to 7.1 %, iron - from 5.106 to 4.65 % (Figure 4 a). Cake after leaching at a temperature of 50 °C for lead concentrated from 8.56 to 10.6 %, zinc from 0.249 to 0.5 %, copper of 0.084 to 0.141 %, where in the barium content in the cake is reduced from 7.44 to 7.0 % iron - from 5.1 to 4.55 % (Figure 4 b). Content of leaching sinters cake at temperature of 75 °C is also dependent of sodium sulfide concentration: when it is raised from 0 to 2.0 mol/l lead content increased to 13 %, zinc - up to 0.35 % copper - 0.14 %. However, there is several reduced content of barium and iron in cake - to from 6.9 to 6.3 and from 5.09 to 4.4 %, respectively (Figure 4 c). Increased temperature of sinters leaching process up to 90 °C made possible to determine, that the composition of cakes concentrated sharply: on lead - up to 40.14 %, zinc - up to 1.07 %, copper - up to 0.424 %. Increment of the concentration of sodium sulfide from 0 to 2.0 mol/l results in lead content gain to 12-14 %. It should be noted that the transition of barium compounds in sulfide alkaline solution intensifies, content of barium and iron at increasing concentrations of  $\text{Na}_2\text{S}$  from 0 to 2.0 mol/l reduces from 6.9 to 1.15 on barium and from 5.09 to 2.0 % on iron (Figure 4 d).

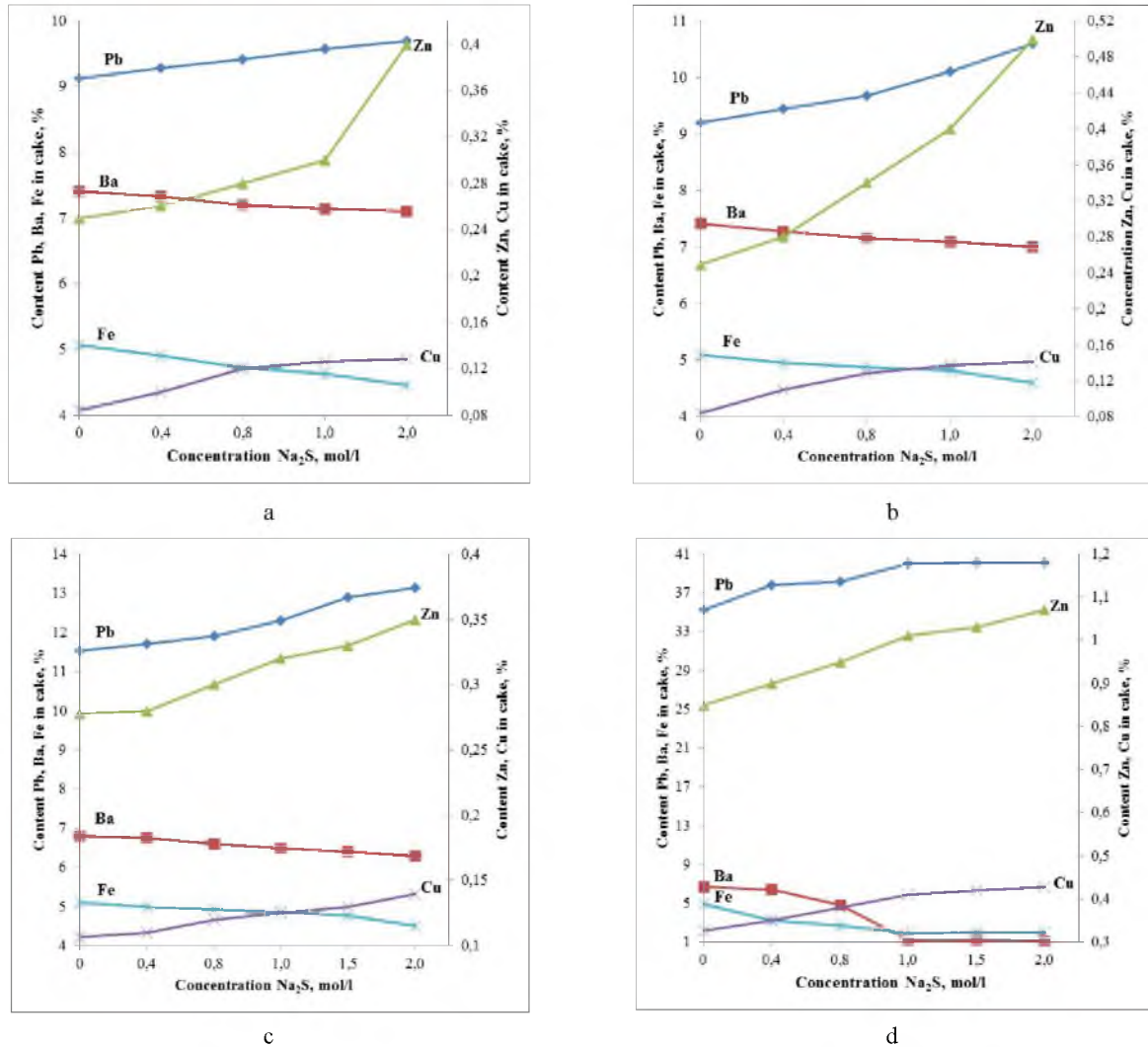


Figure 4 – The dependence of the metal content in the leach cakes of  $\text{Na}_2\text{S}$  concentration at different temperatures, °C: a – 25; b – 50; c – 75; d – 90. L/S ratio = 4:1

In the analysis of dependence of non-ferrous metal content changes in leaching cakes it should be noted, in these products there is an increase in the content of heavy non-ferrous metals, like lead, zinc, copper in 4.5-5.5 times, content of barium and iron in cakes is reduced in 4.5-7.5 times.

SEM-EPMA research obtained after leaching cakes (Figure 5) confirmed the concentration of heavy non-ferrous metals, since thiocompounds and sulfides of these metals are not dissolved in alkaline sulfide solutions, there is an accumulation of lead sulphide, zinc and copper.

It is noted that the barium and iron thiocompounds during the leaching pass into the sulfide-alkali solution most intensively at high temperatures, resulting in optimal conditions for the operation should be considered as the temperature 90 °C, L/S ratio = 4:1, duration 2 hours. Sinter leaching temperature at 90 °C is necessary for the process in the translation sulphide  $\text{BaS}$  in solution as then barium precipitated from sulfide-alkali liquor.

**Conclusions.** The studies on the leaching of the sinter obtained at 850 °C, 2.5 hours exposure, content in the charge 25 % of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 15 % carbonaceous reductant, showed that increasing the concentration of sodium sulphide from 0 to 2.0 mol/l enhances the dissolution, reduction of cake yield, increase of lead, zinc, copper content in 4.5-5.5 times. Lead content in cakes reaches 40 %, zinc – to 1.07 %, copper – to 0.42 %. Carrying out the reduction smelting of this product will provide raw lead, containing silver, and zinc slags, from which these metals are extracted by conventional methods. Because of the need to retrieve barium from sulfide-alkali solution optimum leaching conditions are: process temperature 90 °C, L/S ratio = 4:1, duration 2 hours. Barium sulfide goes into solution under these conditions is almost completely, further precipitates from the sulfide alkaline solution for further extraction of metallic barium.

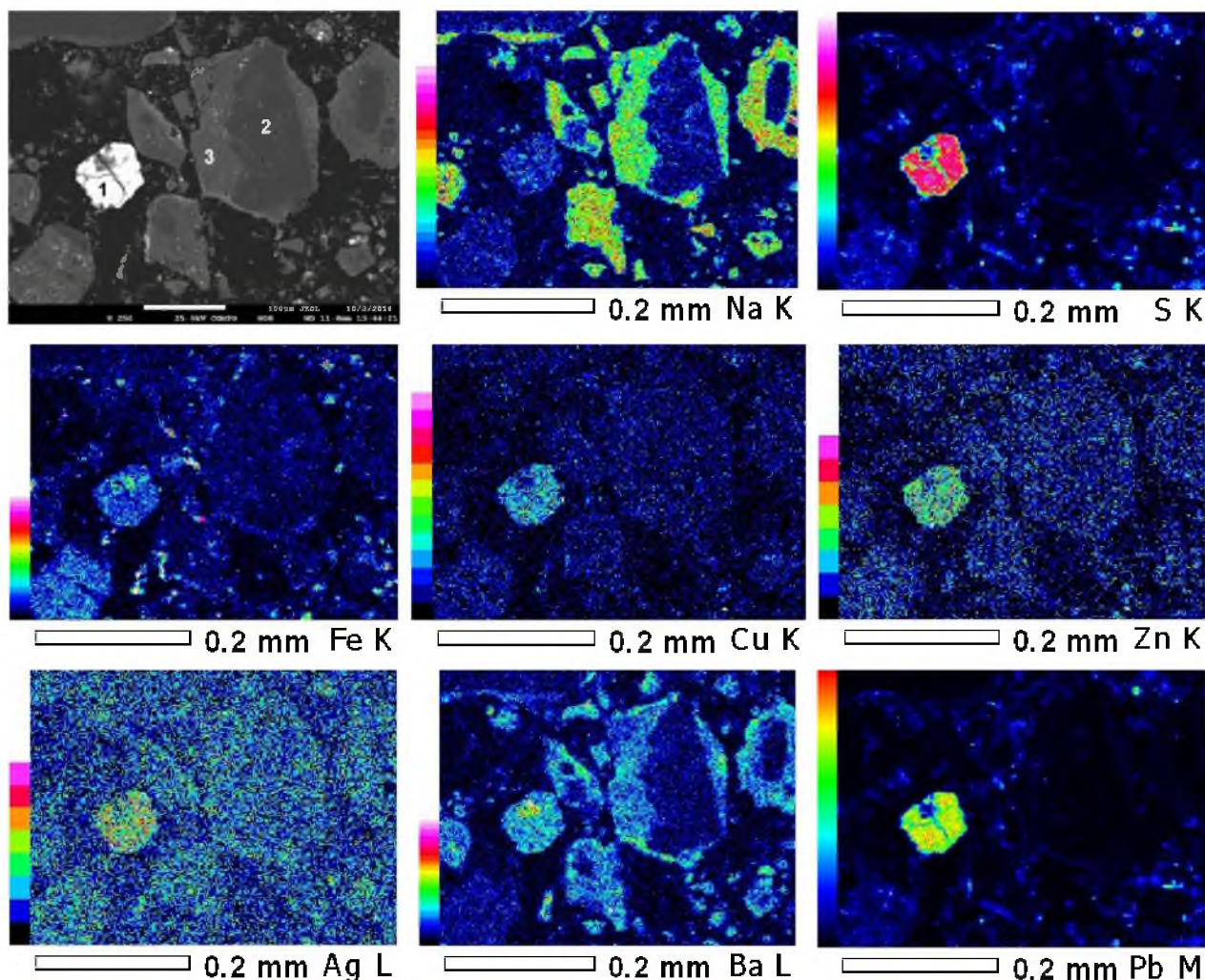


Figure5 – SEM images of the cake samples (COMPO,  $\times 250$ ) with elementwise mapping (EDS,  $\times 250$ ): 1 – galena; 2 – quartz; 3 – hyalophane

#### REFERENCES

- [1] Kopylov N.I., Lata V.A., Toguzov M.Z. Interactions and phase conditions at sulfide systems' melts. Almaty: Gylym, 2001. 438 p.
- [2] Kopylov N.I., Lata V.A., Polyvyanniy I.R., Khagai L.D. Diagrams of binary and ternary thiosystems. Almaty: IMOBS-SARK, 1997. 211 p.
- [3] Sokolovskaya L.V., Zhalev R.Z., Baiguatov D.I., Alexeyev S.O. Research of solid synthesis during creation of methods of processing technogenic products of copper production // Scientific research proceedings of BMMF problems. Balkhash, 2001. P. 225.
- [4] Sokolovskaya L.V. Methods of thiosalts metallurgy during processing of technogenic lead materials // Metallurgy, beneficiation, materials science: proceedings of scientific researches. – Almaty: Centre of earth science, metallurgy and ore beneficiation JSC, 2009. P. 42-45.
- [5] Kvyatkovskiy S.A., Sokolovskaya L.V., Semenova A.S. Recycling of lead technogenic raw materials // Progressive methods of beneficiation and complex recycling of natural and technogenic mineral raw material: Materials of international congress. Almaty: Centre of earth science, metallurgy and ore beneficiation JSC, 2014. P. 401-403.
- [6] Vorobyev A.E., Karginov K.G., Schelkin A.A., Chekushina T.V., Chekushina E.V. The kinetics of the thiosulfate leaching process and ways of its intensification // International Symposium "Week of the miner - 2002". 15 Seminar "Prospects for the development of physical and chemical methods of mineral extraction". M.: publishing house of MGTU, 2002.
- [7] Melnikov S.M., Rozlovskiy L.L., Shuklin L.M., Baiborodov P.P., Kolbin N.A., Kulbatkiy I.S., Ponomarev F.I., Berdichevskiy B.I., Shupikov B.A., Dronov N.V., Ischenko N.V., Ezhkov L.B. Antimony. M.: Metallurgy, 1977. 535 p.
- [8] Patent 934 RK. The charge for the processing of antimony-containing materials by electrical melting / Sokolovskaya L.V., Lata V.A., Vlasenko G.G., Alekseyev S.O., Mustyatsa O.N., Zarubitskiy O.G., Fomenko S.M.; publ. 15.06.94, Bul. №2.
- [9] Kotlyar Yu.A., Mereutkov A.S., Strizhko L.S. Metallurgy of precious metals. M.: Ore and Metals, 2005. 432 p.

- [10] Belyavskiy M.A., Meyerovich L.S., Meretukov M.A. Promising ways hydrometallurgical processing of gold and silver-containing raw materials abroad. Overview. M.: TSNIIsvetmet, economics and informatics, 1985. Edition 3.52 с.
- [11] Skellem M.G., Howie R.A., Lachowski E.E., Skakle J.M.S. Barium-Deficient Celsian,  $Ba_{1-x}Al_{2-2x}Si_{2+2x}O_8$  ( $x = 0.20$  or  $0.06$ ) // *Acta Crystallorg.*, Sect. C. 2003. Vol. 59. P. 111-114.
- [12] Allameh S.M., Sandhage K.H. Synthesis of Celsian ( $BaAl_2Si_2O_8$ ) from Solid Ba – Al –  $Al_2O_3$  –  $SiO_2$  Precursors: I, XRD and SEM/EDX Analyses of Phase Evolution // *J. Am. Ceram. Soc.* 1997. V. 80. P. 3109-3126.
- [13] Savchuk G.K., Petrochenko T.P., Klimza A.A. Celsian ceramics obtaining and dielectric properties based on  $BaAl_2Si_2O_8$  hexagonal modification // *Non-organic materials.* 2013. Vol. 49, N 6. P. 674-679.
- [14] Boivin J.C., Mairesse G. Material Developments in Fast Oxide Ion Conductors // *Chem. Mater.* 1998. Vol. 10. P. 270-2888.
- [15] Steele B.C.H., Heinzel A. Materials for Fuel-Cell Technologies // *Nature.* 2001. C. 414. P. 345-352.
- [16] Kilner J.A. Fast Oxygen Transport in Acceptor Doped Oxides // *Solid State Ionics.* 2000. Vol. 129. P. 13-23.
- [17] Toropov N.A., Barzakovskiy V.P., Lapin V.V., Kurtseva N.N. Silicate systems state diagrams. Directory. L.: Science, 1969. 822 p.
- [18] Shabanova G.N., Tsapko N.S., Logvinkov S.M. and others. Phase balances in high-Ba domain of  $BaO - Al_2O_3 - SiO_2$  system // *Questions of chemistry and chemistry technology.* 2009. N 4. P. 218-221.
- [19] Andreyev O.V., Parshukov N.N. System of  $Cu_2S-BaS$  as possible HTSC // *Journal of non-organic chemistry.* 1991. Vol. 36, N 8. P. 2106-2107.
- [20] Kertman A.V., Shalнева N.V. Phase balances in  $BaS-Ga_2S_3$  system // *Journal of non-organic chemistry.* 2016. Vol. 61, N 1. P. 115-120.

УДК 661.2; 661.33; 661.333

Л. В. Соколовская, С. А. Квятковский, А. С. Семенова, Л. П. Ким, Р. С. Сейсембаев

АО «Институт металлургии и обогащения», Алматы, Казахстан

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ СУЛЬФИДНО-ЩЕЛОЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СПЕКОВ ОКИСЛЕННЫХ СВИНЦОВО-ЦИНКОВЫХ БАРИТОВЫХ РУД

**Аннотация.** Изучены закономерности сульфидно-щелочного выщелачивания спеков окисленных свинцово-цинковых баритовых руд месторождения Алашпай. Спекы получены при температуре  $850^\circ C$ , выдержке 2,5 часа, содержания в шихте 25 %  $Na_2SO_4$ , 15 % углеродсодержащего восстановителя. Исследования процесса выщелачивания спека окисленных руд проведены при температурах 25, 50, 75,  $90^\circ C$ , концентрации сернистого натрия 0; 0,4; 0,8; 1,0; 1,5; 2,0 моль/л, продолжительности выщелачивания 1 и 2 часа, отношениях Ж:Т = 3:1 ÷ 4:1. Электронно-зондовые исследования спеков, кеков выщелачивания показали, что образовавшиеся тиосоли тяжелых цветных металлов при гидрометаллургической переработке сульфидно-щелочным раствором разлагаются, в кеки переходят сульфиды свинца, цинка и меди. Происходит накопление тяжелых цветных металлов в кеках, %: свинца до 40 %, цинка до 1,07 %, меди до 0,42 %, которые далее перерабатываются традиционными способами с получением черного свинца и цинкового шлака. В кеках содержание цветных металлов повышается в 4,5-5,5 раз. Оптимальные условия проведения выщелачивания спеков окисленных руд: температура  $90^\circ C$ , отношение Ж:Т = 4:1, концентрация сульфида натрия 2,0 моль/л, способствуют полному переходу соединений бария в сульфидно-щелочной раствор, из которого впоследствии содой осаждается карбонат бария, являющийся исходным сырьем для получения металлического бария. Использование методов металлургии тиосолей позволяет комплексно решить проблему переработки окисленных свинцово-цинковых баритовых руд с извлечением всех ценных компонентов в товарные продукты.

**Ключевые слова:** спекание, тиосоли цветных металлов, сульфид натрия, сульфид бария, сульфидно-щелочной раствор, выщелачивание, выход кека.

**Введение.** Комплексная переработка окисленных свинцово-цинковых баритовых руд с использованием методом металлургии тиосолей включает спекание руды в восстановительной атмосфере в присутствии сульфата натрия, выщелачивание спека, содержащего тиосоли цветных металлов, плавку кека выщелачивания на черновой свинец. Эффективность технологической

схемы во многом определяется операцией выщелачивания спека, так как тиосоли цветных металлов обладают различной растворимостью в сульфидно-щелочных растворах, что открывает возможность высокой селективности на этой стадии [1-5]. Исследования закономерностей выщелачивания спеков, содержащих тиосоли цветных металлов, представляют значительный интерес и носят ограниченный характер.

Вопросы поведения цветных металлов в водных растворах, включающих сульфидные, тиосульфатные комплексы изучаются в связи с перспективой разработки эффективных технологий вскрытия различных видов сырья, с выделением ценных компонентов. Таким примером может служить тиосульфатное выщелачивание сульфидного сырья, содержащего благородные металлы [6]. Отмечено, что тиосульфатное выщелачивание руд, содержащих благородные металлы, при нормальной температуре позволяет резко снизить расход реагентов, при этом скорость растворения сопоставима со скоростью при цианировании.

Разработана комплексная технология переработки сурьмяных оксидно-сульфидных концентратов и промпродуктов, включающая электроплавку на тиосоли, стекломассу и оборотные пыли. Расплав тиосолой с обратными возгонами перерабатывают выщелачиванием и выделением сурьмы из сульфидно-щелочных растворов электролизом или цементацией на алюминии. Извлечение сурьмы в раствор по этому способу составляет более 99,0 % [7, 8].

Предложен способ переработки медеэлектролитных шламов плавкой на штейно-шлаковый расплав, включающий тиосоли цветных металлов и черновой свинец, в котором концентрируются благородные металлы. Штейно-шлаковый расплав выщелачивают с последующим выделением селена, теллура и мышьяка [2, 9, 10].

Использование разработанных технологий, основанных на физико-химических свойствах тиосолой цветных металлов, для объекта исследования – окисленных свинцово-цинковых баритовых руд месторождения Алашпай, представляется затруднительным и не может применяться для переработки этих сложных материалов.

Выполненные ранее исследования по спеканию руд месторождения Алашпай позволили определить оптимальный температурный режим в интервале 800-900 °С, закономерности дальнейшей гидromеталлургической переработки спека не выяснены, вследствие чего возникает необходимость изучения вопросов сульфидно-щелочного выщелачивания спеков.

**Экспериментальная часть и обсуждение результатов.** Объект исследования – спеки окисленной свинцово-цинковой баритовой руды месторождения Алашпай. Реагенты: сульфат натрия, углеродсодержащий восстановитель, сульфид натрия. Методы анализа: спектральный, рентгенофазовый, рентгенофлуоресцентный, атомно-адсорбционный, химический. Аппаратура: электропечь сопротивления камерная СНОЛ 12/16, лабораторная установка выщелачивания спека, включающая термостатированный реакционный сосуд, температура в котором поддерживается с точностью  $\pm 0,01$  °С. Для исключения процесса парообразования на реакционный сосуд устанавливали водяной холодильник, перемешивание осуществляли стеклянной мешалкой со скоростью 600 об/мин. Закономерности выщелачивания спека окисленных свинцово-цинковых баритовых руд месторождения Алашпай изучались при температурах 25, 50, 75, 90 °С, концентрации сернистого натрия 0; 0,4; 0,8; 1,0; 1,5; 2,0 моль/л, продолжительности выщелачивания 1 и 2 часа, отношении Ж:Т = 3:1÷4:1.

В исследованиях использовали спек, полученный в оптимальных условиях, при температуре 850 °С, выдержке 2,5 часа, содержании в шихте 25 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и 15 % углеродсодержащего восстановителя.

На электронном зонде в пробе спека проанализированы, расшифрованы и диагностированы следующие минеральные фазы: сложное свинецсодержащее образование ледгиллит  $(\text{Pb}_4(\text{SO}_4)(\text{CO})_2(\text{OH})_2)$ , гялофан  $((\text{K},\text{Ba})[\text{Al}(\text{Si},\text{Al})\text{Si}_2\text{O}_8])$ , пироморфит, галенит, церуссит, тетрадимит, оксиды железа, самородное серебро и нерудные минералы – барит, кварц, мусковит, полевые шпаты, кальцит и др. (рисунок 1).

Рентгенофазовый анализ спека (рисунок 2) позволил определить, что происходит образование метасиликата бария  $(\text{BaSiO}_3)$ , обнаружено соединение  $\text{Ba}_4\text{Si}_6\text{O}_{16}$ , которое отнесено к группе твердых растворов. Характерным является то, что при спекании образование силикатов бария начинается при более низких температурах, в сравнении с данным диаграммы состояния системы  $\text{BaO}-\text{SiO}_2$  [11-18].



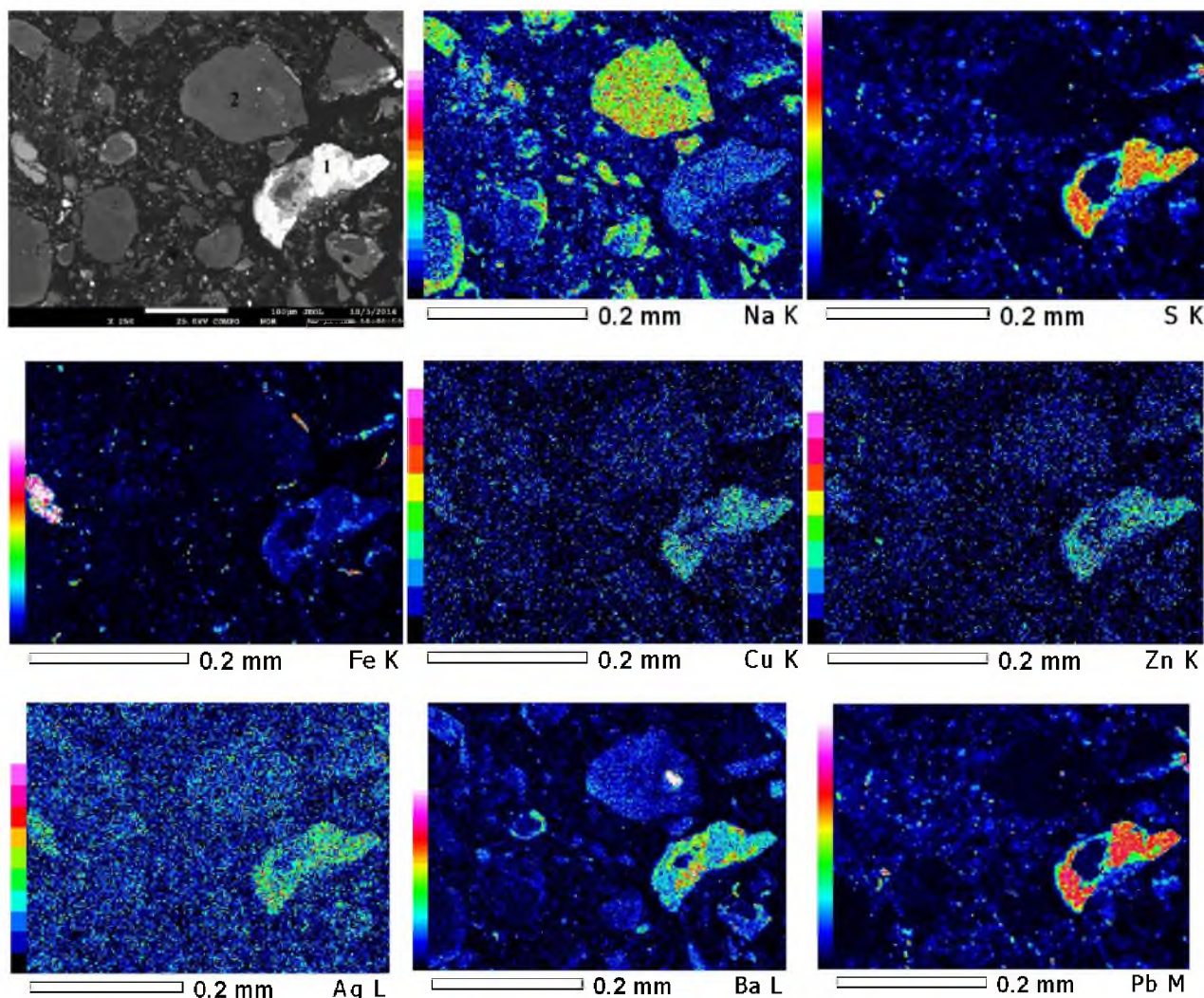


Рисунок 1 – Сrostок барита со свинцовым новообразованием ледгиллитом, гиалофаном в спёке (COMPO,  $\times 250$ ) и концентрация элементов в минералах спёка (EDS,  $\times 250$ ): 1 – ледгиллит, 2 – гиалофан

Анализ результатов рентгенофазового анализа спёка показал, что кроме образовавшихся твердых растворов на основе  $\text{BaO}$  и  $\text{SiO}_2$ , идет процесс разрушения кристаллической решетки барита с получением сульфатно-сульфитного комплекса  $\text{Ba}(\text{SO}_3)_{0,3}(\text{SO}_4)_{0,7}$ . В спёках наблюдается образование тиосолей бария, где катион бария является инициатором образования тиосолей типа  $\text{Ba}_n\text{Me}_m\text{S}_z$ , обнаружены соединения  $\text{BaCu}_2\text{ZnS}_4$ ,  $\text{Ba}_3\text{FeS}_5$ ,  $\text{BaFe}_2\text{S}_4$ ,  $\text{Ba}_9\text{Fe}_4\text{S}_{15}$  [19-20].

Процесс выщелачивание спёка в водных сульфидно-щелочных растворах протекает за счет растворения тиосолей таких цветных металлов, как барий и железо, в кеки переходят сульфиды тяжелых цветных металлов и компоненты пустой породы. Повышение концентрации сернистого натрия от 0 до 2,0 моль/л при выщелачивании спёка способствует повышению растворимости соединений цветных металлов, а, следовательно, количество растворенного спёка возрастает, вес кеки уменьшается, что позволяет сконцентрировать тяжелые цветные металлы в кеке с минимальным количеством примесей. Установлено, что при выщелачивании спёка при температуре  $25^\circ\text{C}$ , повышении концентрации  $\text{Na}_2\text{S}$  от 0 до 2,0 моль/л выход кеки снижается в интервале от 11,2 до 12,6 %. Увеличение продолжительности процесса от 1 до 2 часов позволяет снизить выход кеки на 0,4-2,6%, при изменении отношения Ж:Т от 3:1 до 4:1 наблюдается уменьшение выхода кеки на 0,2-0,8 % (рисунок 3 а). Изучение закономерностей выщелачивания спёка при  $50^\circ\text{C}$  показало, что выход кеки снижается в интервале 11,6-13,6 %. Увеличение продолжительности процесса от 1 до 2 часов влияет на уменьшение выхода кеки в среднем на 1,0-3,0 %, изменение отношения Ж:Т от

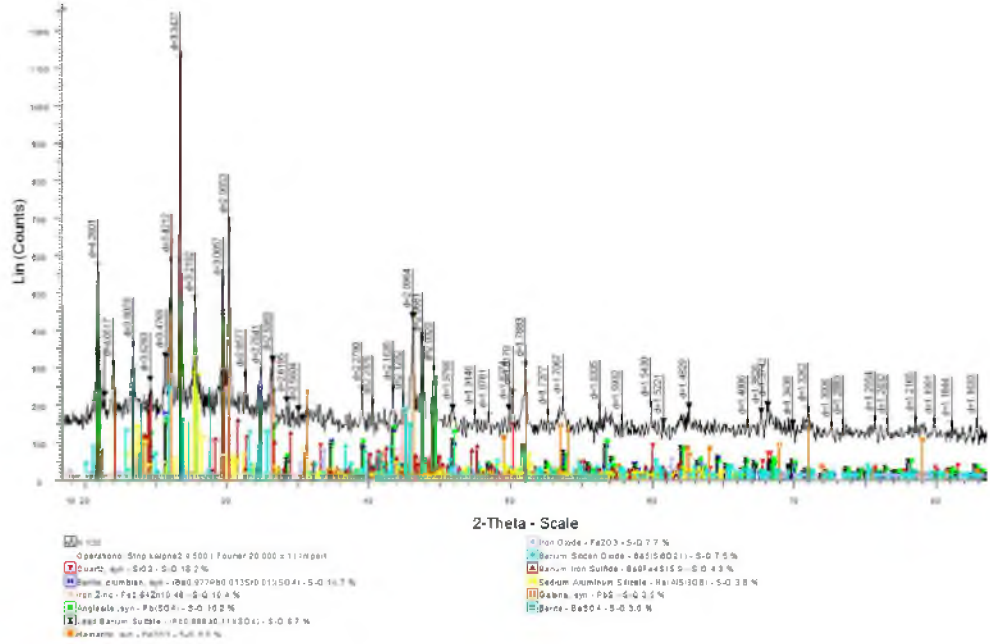


Рисунок 2 – Дифрактограмма спекта пихты, включающей 25 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и 15 % C, полученного при оптимальных условиях

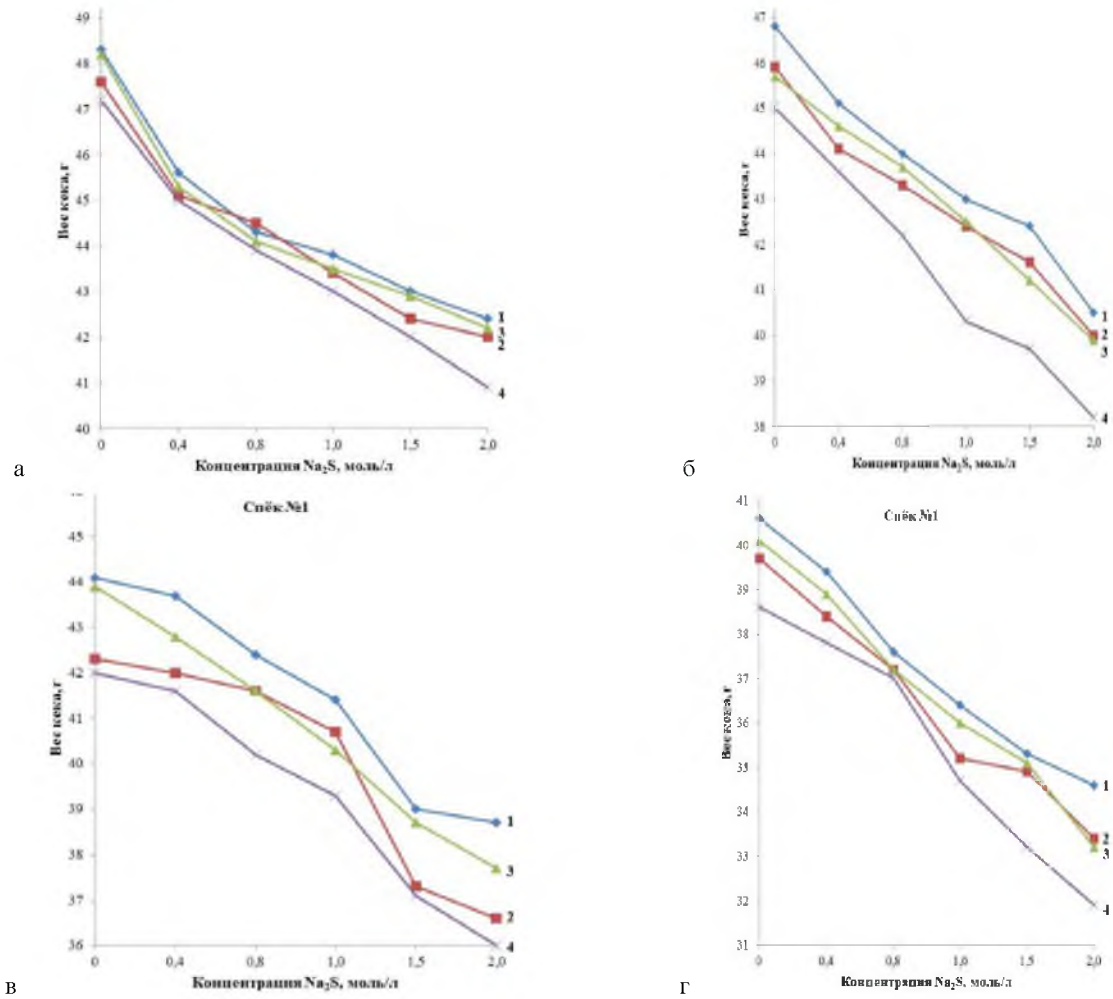


Рисунок 3 – Изменение веса кека в зависимости от концентрации  $\text{Na}_2\text{S}$ , Ж:Т (1, 2 – 3:1; 3, 4 – 4:1) и продолжительности (1, 3 – 1 ч; 2, 4 – 2 ч) при различных температурах,  $^{\circ}\text{C}$ : а – 25; б – 50; в – 75; г – 90

3:1 до 4:1 снижает выход кека на 0,6-2,4 % (рисунок 3 б). Закономерности гидрометаллургического процесса переработки спёка при 75 °С свидетельствуют о том, что выход кека снижается в интервале 12-15 % (рисунок 3 в). Увеличение продолжительности выщелачивания спёка от 1 до 2 часов уменьшает выход кека на 1,4-4,0 %. Изменением отношения Ж:Т от 3:1 до 4:1 определено, что в этом диапазоне выход кека снижается на 0,4-3,8 %. Изучение закономерностей повышения температуры процесса выщелачивания спёков до 90 °С позволило определить, что увеличение концентрации сернистого натрия от 0 до 2,0 моль/л влияет на снижение выхода кека в интервале 12-16,5 %, увеличение продолжительности выщелачивания от 1 до 2 часов уменьшает выход кека на 0,4-4,8 %. Изменение отношения Ж:Т от 3:1 до 4:1 позволяет снизить выход кека в диапазоне 0,4-3,4 % (рисунок 3 г).

В составе кеков выщелачивания при 25 °С при повышении концентрации  $\text{Na}_2\text{S}$  от 0 до 2,0 моль/л наблюдается увеличение содержания свинца от 8,56 до 9,7 %, цинка от 0,249 до 0,4%, меди от 0,084 до 0,128 %, при этом содержания в кеках соединений металлов, которые растворяются в сульфидно-щелочных растворах, несколько снижаются: для бария от 7,44 до 7,1 %, для железа – от 5,106 до 4,65 % (рисунок 4 а). Кек после выщелачивания при температуре 50 °С обогащается по свинцу от 8,56 до 10,6 %, цинку от 0,249 до 0,5 %, меди от 0,084 до 0,141 %, при этом содержание в кеке бария снижается от 7,44 до 7,0 %, железа – от 5,1 до 4,55 % (рисунок 4 б). Состав кека выщелачивания спёков при температуре 75 °С также зависит от концентрации сернистого натрия: при её повышении от 0 до 2,0 моль/л содержание свинца возрастает до 13%, цинка – до 0,35 %, меди – до 0,14 %. При этом несколько снижаются содержания в кеке бария и железа – до от 6,9 до 6,3 и от 5,09 до 4,4 %, соответственно (рисунок 4 в). Увеличение температуры процесса выщелачивания спёков до 90 °С позволило определить, что состав кеков резко обогащается: по свинцу – до 40,14 %, цинку – до 1,07 %, меди – до 0,424 %. При повышении концентрации сернистого натрия

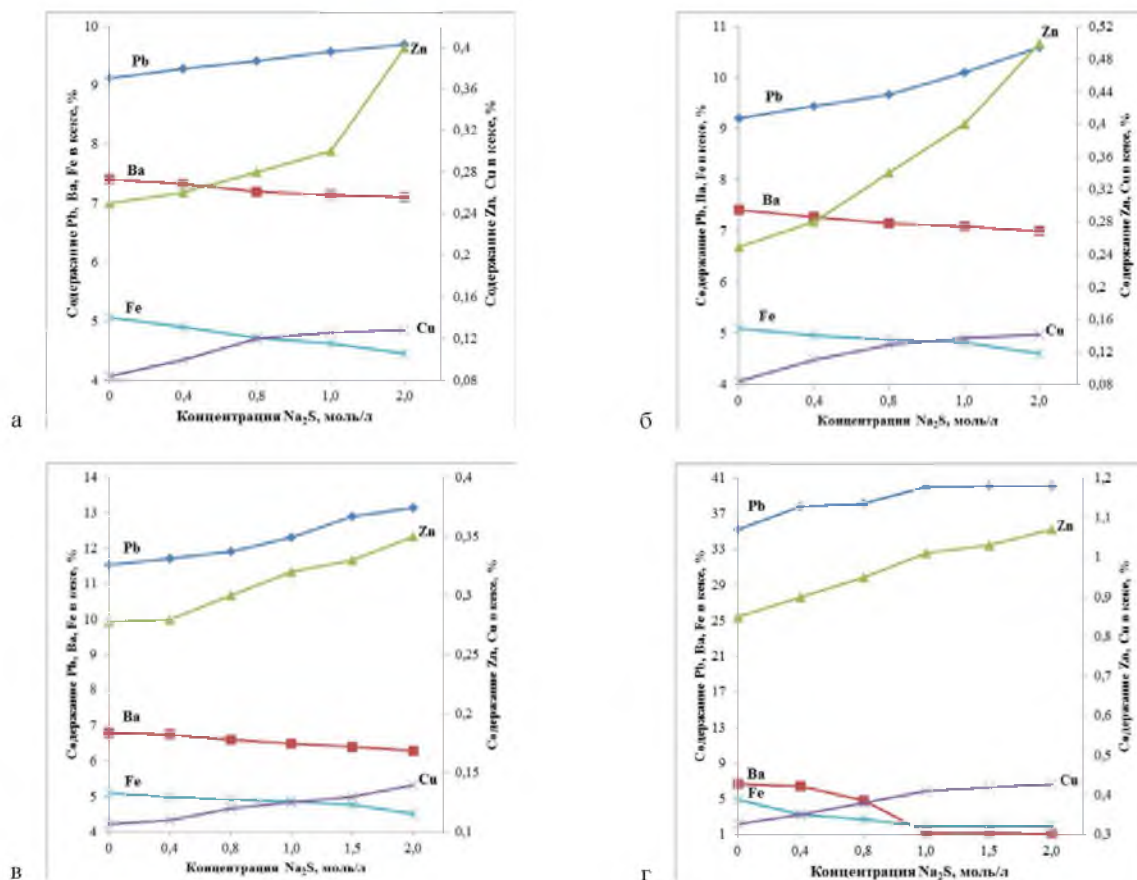


Рисунок 4 – Зависимости изменения содержания металлов в кеках выщелачивания от концентрации  $\text{Na}_2\text{S}$  при температурах, °С: а – 25; б – 50; в – 75; г – 90. Ж:Т = 4:1

от 0 до 2,0 моль/л содержание свинца возрастает на 12-14 %. Следует отметить, что процесс перехода соединений бария в сульфидно-щелочной раствор интенсифицируется, содержание бария и железа при повышении концентрации  $\text{Na}_2\text{S}$  от 0 до 2,0 моль/л уменьшается от 6,9 до 1,15 по барию и от 5,09 до 2,0 % по железу (рисунок 4 г).

При анализе закономерностей изменения содержания цветных металлов в кеках выщелачивания необходимо отметить, что в этих продуктах происходит увеличение содержания таких тяжелых цветных металлов, как свинец, цинк, медь в 4,5-5,5 раз, содержания бария и железа в кеках снижаются в 4,5-7,5 раз.

Электронно-зондовые исследования полученных после выщелачивания кеков (рисунок 5) подтвердили обогащение по тяжелым цветным металлам, так как тиосоединения и сульфиды этих металлов не растворяются в сульфидно-щелочных растворах, происходит накопление сульфидов свинца, цинка и меди.

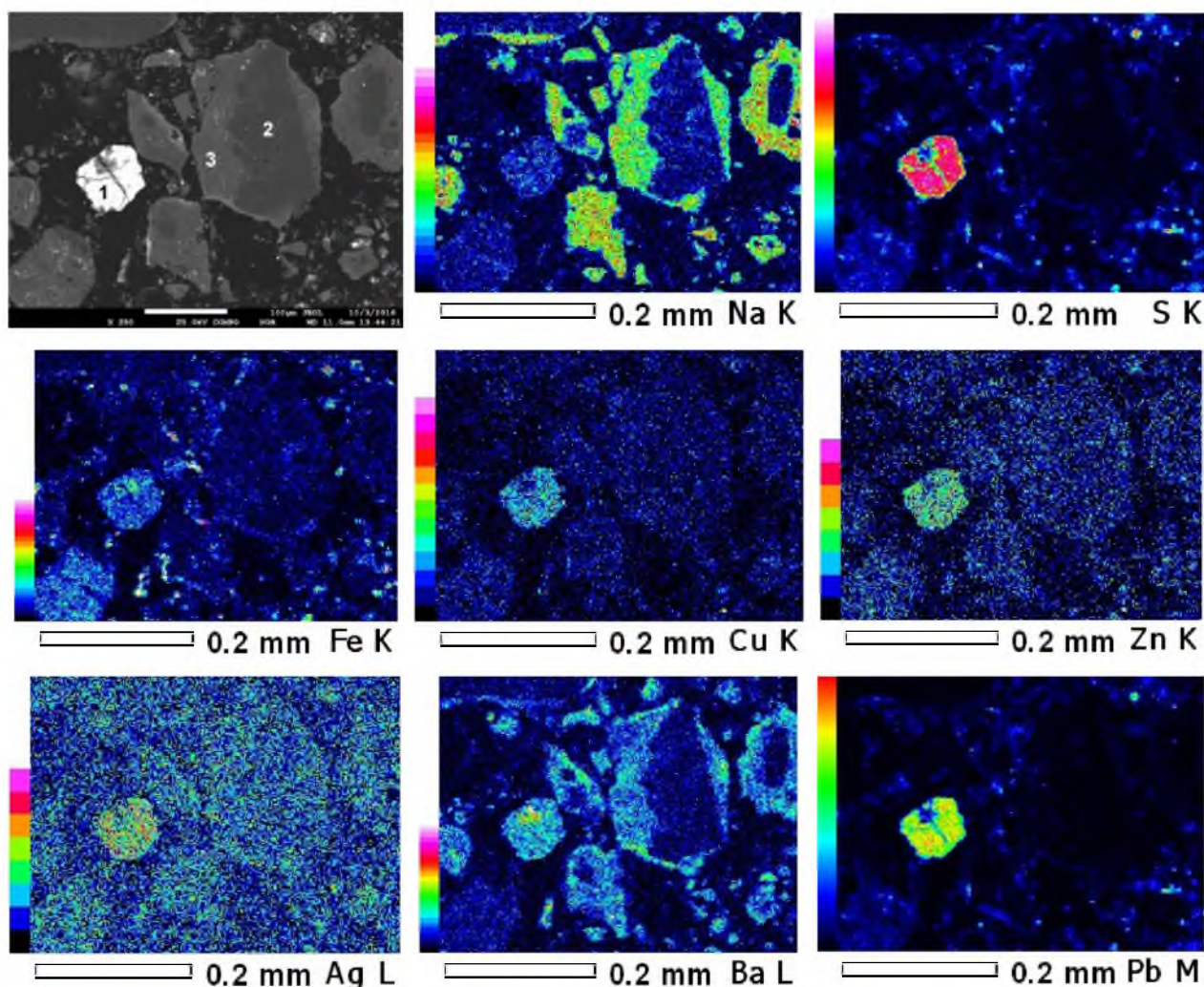


Рисунок 5 – Микрофотография пробы кека (COMPO,  $\times 250$ ) с поэлементным картированием (EDS,  $\times 250$ ):  
1 – галенит, 2 – кварц, 3 – гиалофан

Отмечено, что тиосоединения бария и железа при выщелачивании переходят в сульфидно-щелочной раствор наиболее интенсивно при высоких температурах, вследствие чего оптимальными условиями этой операции следует считать температуру  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ , отношение Ж:Т = 4:1, продолжительность 2 часа. Температура выщелачивания спека  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  необходима для процесса перевода сульфида  $\text{BaS}$  в раствор, так как далее барий осаждается из сульфидно-щелочного раствора.

**Выводы.** Выполненные исследования по выщелачиванию спека, полученного при температуре  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ , выдержке 2,5 часа, содержании в шихте 25 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 15 % углеродсодержащего

восстановителя, показали, что увеличение концентрации сернистого натрия от 0 до 2,0 моль/л способствует интенсификации растворения, снижению выхода кека, повышению содержания свинца, цинка, меди в 4,5-5,5 раз. Содержание свинца в кеках доходит до 40 %, цинка – до 1,07 %, меди – до 0,42 %. Проведение восстановительной плавки такого продукта позволит получить черновой свинец, включающий серебро, и цинковые шлаки, из которых эти металлы извлекаются традиционными способами. Вследствие того, что барий необходимо извлекать из сульфидно-щелочного раствора оптимальными условиями выщелачивания являются: температура процесса 90 °С, отношение Ж:Т = 4:1, продолжительность 2 часа. Сульфид бария переходит в раствор при этих условиях практически полностью, далее осаждается из сульфидно-щелочного раствора для дальнейшего извлечения металлического бария.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Копылов Н.И., Лата В.А., Тогузов М.З. Взаимодействия и фазовые состояния в расплавах сульфидных систем. – Алматы: Ғылым, 2001. – 438 с.
- [2] Копылов Н.И., Лата В.А., Польшвинный И.Р., Хегай Л.Д. Диаграммы состояния двойных и тройных тиосистем. – Алматы: ИМиО МН-АН РК, 1997. – 211 с.
- [3] Соколовская Л.В., Жалелев Р.З., Байгуатов Д.И., Алексеев С.О. Исследование твердофазного синтеза при создании способов переработки техногенных продуктов медного производства // Сборник научных трудов по проблемам БГМК. – Балхаш, 2001. – 225 с.
- [4] Соколовская Л.В. Методы металлургии тиосолей при переработке техногенных свинцовых материалов // Металлургия, обогащение, материаловедение: сб. науч. тр. – Алматы: АО «ЦНЗМО», 2009. – 204 с.
- [5] Квятковский С.А., Соколовская Л.В., Семенова А.С. Переработка свинцового техногенного сырья // Прогрессивные методы обогащения и комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья: мат. междунар. совещ., посв. созданию ЕврАзЭС и 5-летиюКазНАЕН. – Алматы, 2014. – 624 с.
- [6] Воробьев А.Е., Каргинов К.Г., Щелкин А.А., Чекушина Т.В., Чекушина Е.В. Кинетика процесса тиосульфатного выщелачивания и пути его интенсификации // Международный симпозиум «Неделя горняка – 2002». Семинар 15 «Перспективы развития физико-химических способов добычи полезных ископаемых. – М.: Изд-во МГТУ, 2002.
- [7] Мельников С.М., Розловский Л.Л., Шуклин Л. М., Байбородов П.П., Колбин Н.А., Кульбацкий И.С., Пономарев Ф.И., Бердичевский Б.И., Шупиков В.А., Дронов Н.В., Ищенко Н.В., Ежков Л.Б. Сурьма. – М.: Металлургия, 1977. – 535 с.
- [8] Патент РК №934. Шихта для переработки сурьмосодержащих материалов электроплавкой / Соколовская Л.В., Лата В.А., Власенко Г.Г., Алексеев С.О., Мустяца О.Н., Зарубицкий О.Г., Фоменко С.М.; опубл. 15.06.94, Бюл. № 2.
- [9] Котляр Ю.А., Меретуков А.С., Стрижко Л.С. Металлургия благородных металлов. – М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2005. – 432 с.
- [10] Белявский М.А., Мейерович Л.С., Меретуков М.А. Перспективные способы гидрометаллургической переработки золото- и серебросодержащего сырья за рубежом. Обзорная информация. – М.: ЦНИИцветмет, экономики и информации, 1985. – Вып. 3. – 52 с.
- [11] Skellern M.G., Howie R.A., Lachowski E.E., Skakle J.M.S. Barium-Deficient Celsian,  $Ba_{1-x}Al_{2-2x}Si_{2+2x}O_8$  ( $x = 0.20$  or  $0.06$ ) // *Acta Crystallorg., Sect. C.* – 2003. – Vol. 59. – P. 111-114.
- [12] Allameh S.M., Sandhage K.H. Synthesis of Celsian ( $BaAl_2Si_2O_8$ ) from Solid Ba – Al –  $Al_2O_3$  –  $SiO_2$  Precursors: I, XRD and SEM/EDX Analyses of Phase Evolution // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1997. – Vol. 80. – P. 3109-3126.
- [13] Савчук Г.К., Петрович Т.П., Климза А.А. Получение и диэлектрические свойства цельзиановой керамики на основе гексагональной модификации  $BaAl_2Si_2O_8$  // *Неорганические материалы.* – 2013. – Т. 49, № 6. – С. 674-679.
- [14] Boivin J.C., Mairesse G. Material Developments in Fast Oxide Ion Conductors // *Chem. Mater.* – 1998. – Vol. 10. – P. 270-288.
- [15] Steele B.C.H., Heinzel A. Materials for Fuel-Cell Technologies // *Nature.* – 2001. – P. 414. – P. 345-352.
- [16] Kilner J.A. Fast Oxygen Transport in Acceptor Doped Oxides // *Solid State Ionics.* – 2000. – Vol. 129. – P. 13-23.
- [17] Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. – Л.: Наука, 1969. – 822 с.
- [18] Шабанова Г.Н., Цапко Н.С., Логвинков С.М. и др. Фазовые равновесия в высокобариевой области системы  $BaO - Al_2O_3 - SiO_2$  // *Вопросы химии и химической технологии.* – 2009. – № 4. – С. 218-221.
- [19] Андреев О.В., Паршуков Н.Н. Система  $Cu_2S - BaS$  как возможный ВТСП // *Журнал неорганической химии.* – 1991. – Т. 36, № 8. – С. 2106-2107.
- [20] Кертман А.В., Шальнева Н.В. Фазовые равновесия в системе  $BaS - Ga_2S_3$  // *Журнал неорганической химии.* – 2016. – Т. 61, № 1. – С. 115-120.

Л. В. Соколовская, С. А. Квятковский, А. С. Семенова, Л. П. Ким, Р. С. Сейсембаев

АК «Металлургия және кен байыту институты», Алматы, Қазақстан

### ТОТЫҚҚАН ҚОРҒАСЫН-МЫРЫШТЫ БАРИТТІ КЕНІНІҢ КҮЙІНДІСІН СУЛЬФИДТІ-СІЛТІЛІ ЕРІТІНДІЛЕУДІҢ ЗАҢДЫЛЫҚТАРЫ

**Аннотация.** Алашпай кенорнының тотыққан қорғасын-мырышты баритті кенінің күйіндісін сульфидті-сілтілі ерітінділеудің заңдылықтары зерттелді. Күйінділер 850 °С температурасында, 2,5 сағат ұстанымда алынды, қождаманын құрамы 25 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 15 % көміртекті тотықсыздағыш. Тотыққан кен күйіндісін ерітінділеу процесінің бақылауы 25, 50, 75, 90 °С температураларында жүргізілді, күкіртті натрий концентрациясы 0; 0,4; 0,8; 1,0; 1,5; 2,0 моль/л, ерітінділеу ұзақтылығы 1 және 2 сағат, Қ:С қатынасы = 3:1 + 4:1. Электрлі-зондты бақылау күйіндіні, сүзіндіні ерітінділеу кезінде ауыр түсті металдарын гидрометаллургиялық өндеуде тиоқұрылымның пайда болу кезінде сульфидті-сілтілі ерітіндіде тарайды, сүзінді, қорғасын, мырыш мыс сульфидтеріне өтеді. Ауыр түсті металдардың сүзіндіде жиналуы өтеді, %: қорғасын 40 % дейін, мырыш 1,07 % дейін, мыс 0,42 % дейін, сонымен қатар қара қорғасын және мырыш қожын ерекше әдіспен алу жолы өнделуде. Сүзіндідегі түсті металдардың құрамы 4,5-5,5 есеге жоғарылайды. Тиімді жағдайда тотыққан кен күйіндісін ерітінділеуді жүргізу: 90 °С температурасында, Қ:С = 4:1 қатынасында, натрий сульфидінің концентрациясы 2,0 моль/л, барий қосындысының сульфидті-сілтілі ерітіндіге толықтай өтуін қамтамасыз етеді, барийден соң сода сияқты барий карбонаты тұнады, барлығы да металды барийді алу үшінгі негізгі шикізаттар болып табылады. Тиотұздар металлургиясын қолдану әдісі барлық бағалы компоненттерді тауарлы өнімге өткізу барысында тотыққан қорғасын-мырышты баритті кенін өндеудің мәселесін шешуге септігін тигізеді.

**Түйін сөздер:** күйежентектеу, түсті металдар тиотұзы, натрий сульфиді, барий сульфиді, сульфидті-сілтілі ерітінді, ерітінділеу, сүзіндінің шығымы.