НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 5, с. 573–580

УДК 669.28'782.018:669.793'794'046.516

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ГАЛЕНИТА

© 2021 г. Е. Н. Селиванов[1, *], Р. И. Гуляева[1], К. В. Пикулин[1], С. Х. Эстемирова[1], С. В. Сергеева[1], С. А. Петрова[1]

[1]Институт металлургии УрО Российской академии наук, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия

*e-mail: pcmlab@mail.ru

Поступила в редакцию 23.10.2020 г.
После доработки 18.11.2020 г.
Принята к публикации 19.11.2020 г.

Методами термогравиметрического, дифференциального термического, масс-спектрометрического и рентгенофазового анализов изучены процессы высокотемпературного (до 1000°C) окисления природного галенита, подвергнутого механоактивации. Установлено влияние вида запасенной при механоактивации энергии на реакционную способность галенита. Показано влияние механоактивации на морфологию частиц и проведено сопоставление процессов их окисления в условиях непрерывного нагрева в потоке воздуха до и после активации.

Ключевые слова: сульфид свинца, механическое измельчение, высокотемпературное окисление, термический анализ, рентгенографический анализ

DOI: 10.31857/S0002337X21040138

ВВЕДЕНИЕ

Галенит является одним из основных сульфидных минералов свинца, пирометаллургическая технология получения которого включает ряд операций, в том числе и окислительно-агломерирующий обжиг [1]. Повышение эффективности использования минерального сырья требует развития новых подходов подготовки материалов. Одним из способов воздействия на структуру и свойства веществ является механическая активация, включающая их интенсивное измельчение в специализированном оборудовании. Основной эффект механической активации – измельчение частиц – приводит к изменению физико-химических свойств минералов. Механическую активацию сырья используют при его обогащении, гидро- и пирометаллургической переработке руд и концентратов [2–7]. Изучению влияния механоактивации на свойства сульфидов уделено значительное внимание [2, 5–8]. Механоактивация влияет также на процессы, протекающие при окислении сульфидов [9, 10]. Однако работ, посвященных изучению высокотемпературного окисления механоактивированного галенита, сравнительно немного [11, 12].

Целью настоящей работы явилось изучение влияния механоактивации на размерные характеристики природного галенита и процессы его высокотемпературного окисления в условиях непрерывного нагрева в потоке воздуха.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходным образцом служил монолитный кристалл природного галенита Дальнегорского месторождения (Россия), содержащий 84.5 Pb, 13.4 S, 0.4 Zn, 0.2 Fe, 0.2% SiO_2. Структура и физические свойства природного галенита описаны в работе [13].

Исходный образец галенита, измельченный в агатовой ступке, имел крупность частиц менее 0.063 мм. Для механоактивации измельченного сульфида использована высокоэнергетическая планетарная мельница Fritsch Pulverizette 7 с мелющими шарами из карбида вольфрама (объем чаши 80 см^3, объем загружаемого материала 20 см^3, диаметр шаров 10 мм, скорость вращения размольных стаканов 800 об./мин). Обработку образцов вели в режиме сухого помола с периодичностью от 1 до 5 мин для предотвращения нагревания до суммарной продолжительности 42 мин. После каждого периода образцы подвергали рентгенофазовому анализу (**РФА**), выполненному с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000 (CuK_α-излучение, диапазон углов $2\theta = 20°–100°$, выдержка 2 с).

Продукты окисления механоактивированного галенита после термического анализа исследовали методом РФА на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 ADVANCE (CuK_α-излучение, $\lambda = 0.154051$ нм, напряжение 34 кВ, сила тока на трубке 40 мА, позиционно-чувствительный детектор VÅNTEC-1, β-фильтр, геометрия Брэгга–

Брентано). Данные регистрировали в диапазоне 2θ 10°–70° с шагом 0.021° и экспозицией в точке 493 с. Фазы идентифицировали с использованием базы данных ICDD PDF-4 [14]. Кристаллическую структуру образцов оценивали с использованием программного обеспечения DIFFRAC^{plus}: EVA [15]. Параметры элементарных ячеек фаз рассчитывали методом наименьших квадратов с помощью программного обеспечения Celref [16]. Количественный фазовый анализ и уточнение структурных параметров фаз продуктов взаимодействия проводили методом Ритвельда [17] с использованием программного обеспечения TOPAS [18].

Состав частиц после механоактивации галенита определяли на автоэмиссионном электронном микроскопе TESCAN MIRA 3 LMU, оборудованном энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCA Energy 350 X-max 80 (Oxford Instruments).

Процесс окисления образцов изучали на термоанализаторе Netzsch STA 449C Jupiter, сопряженном с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aëolos, с помощью термогравиметрии (**ТГ**) и дифференциальной сканирующей калориметрии (**ДСК**) в алундовых тиглях без крышек в условиях непрерывного нагрева образцов массой около 7.0 мг до 1000°C со скоростью 20°C/мин в потоке (50 см^3/мин) синтетического воздуха (79% N_2 + 21% O_2). При определении тепловых эффектов (ΔQ) использовали стандартные функции и настройки программного пакета Netzsch Proteus Thermal Analysis [19]. Точность измерения температуры составила ±3°C, а тепловых эффектов ±10%. Анализ состава газов, образующихся в ходе нагрева образцов, проведен в режиме заданных массовых чисел, характерных для SO_2 и SO_3. Термодинамические расчеты выполнены на базе программного комплекса Outokumpu HSC Chemistry for Windows [20].

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Дефектность структуры и величину микронапряжений механоактивированных образцов оценивали по значениям областей когерентного рассеяния (**ОКР**) и данным об уширении дифракционных линий. Инструментальное уширение определяли по эталону, в качестве которого использовали мелкодисперсный порошок полупроводникового кремния. В качестве аппроксимирующей использовали функцию псевдо-Войта с предварительным разделением дублета по методу Речингера [21]. Значения ОКР определяли по полуширине дифракционных отражений 111, а микронапряжения – 440.

Вычисления ОКР и микронапряжений выполняли по формулам Селякова–Шеррера и Уилсона–Стокса [22]

$$D = \frac{k\lambda}{(\beta_0 - \beta_1)\cos\theta}, \quad (1)$$

$$\varepsilon = \frac{\beta - \beta_0}{4\mathrm{tg}\theta}, \quad (2)$$

где D – размер ОКР (нм); k – коэффициент, зависящий от формы кристаллита ($k = 0.9$); λ – длина волны CuK_α-излучения ($\lambda = 0.15406$ нм); β_0 – физическая ширина дифракционного пика; β_1 – инструментальное уширение дифракционного пика; θ – угол рассеяния; ε – величина микронапряжений.

Для оценки доли запасенной при предварительной механической активации энергии использовали уравнения (3)–(6) [23]:

$$\Delta E_\Sigma = \Delta E_d + \Delta E_D + \Delta E_\varepsilon, \quad (3)$$

$$\Delta E_d = \left|\frac{V_i - V_0}{V_0}\right| E_{latt}, \quad (4)$$

$$\Delta E_D = 6E_{surf}V_{mol}\left(\frac{1}{D_i} - \frac{1}{D_0}\right), \quad (5)$$

$$\Delta E_\varepsilon = \frac{3}{2}E_Y\left(\varepsilon_i^2 - \varepsilon_0^2\right)V_{mol}, \quad (6)$$

где ΔE_Σ – количество запасенной при механоактивации энергии (Дж/моль); V_i, V_0 – объемы элементарной ячейки до и после механообработки соответственно (м^3); E_{latt} – энергия кристаллической решетки исходного материала (Дж/моль); E_{surf} – поверхностная энергия исходного материала (Дж/м^2); V_{mol} – мольный объем исходного вещества (м^3/моль); D_i, D_0 – размеры ОКР активированного и исходного материала (м); E_Y – модуль Юнга для исходного вещества (Па); $\varepsilon_i, \varepsilon_0$ – среднеквадратичная микродеформация для активированного и исходного состояний соответственно, доли ед.; ΔE_d – количество энергии, затраченное на изменение межплоскостных расстояний кристаллической решетки (Дж/моль); ΔE_D – количество энергии, связанной с изменением размеров ОКР (Дж/моль); ΔE_ε – количество энергии, связанное с изменением доли микродеформаций (Дж/моль).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам РФА (рис. 1), образец галенита представлен в основном PbS кубической сингонии (пр. гр. $Fm\overline{3}m$) с параметрами элементарной ячейки (**ЭЯ**): $a = 0.5929$ нм, $V = 0.2085$ нм^3. На дифрактограмме также выявлены рефлексы низкой интенсивности, относящиеся к сфалериту (ZnS), что указывает на его незначительное содержание в образце. Размер ОКР определяли по изменению полуширины линии 111 PbS по мере увеличения продолжительности помола. Согласно расчетам (рис. 2, табл. 1), в первые 22 мин помола наблюдается интенсивное снижение размера ОКР: с 87 до

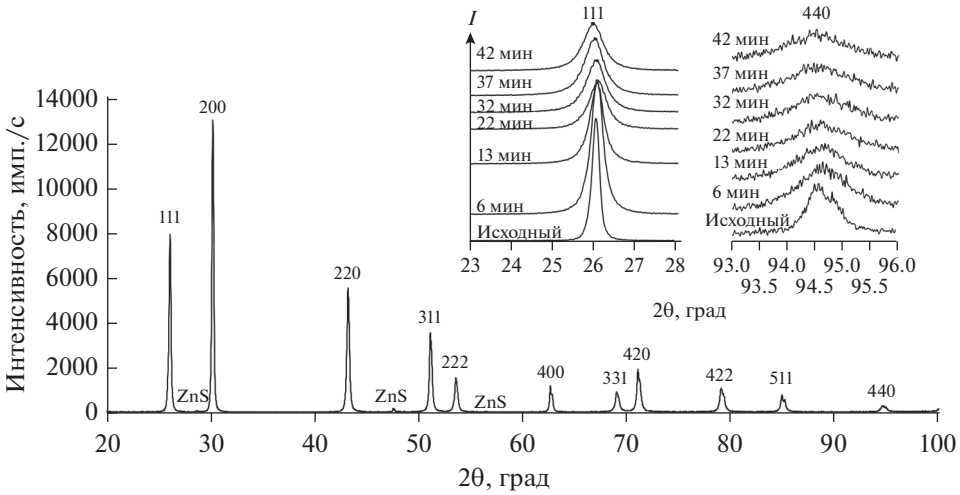

Рис. 1. Дифрактограмма галенита и дифракционные линии 111 и 440 образцов в ходе механоактивации продолжительностью от 6 до 42 мин.

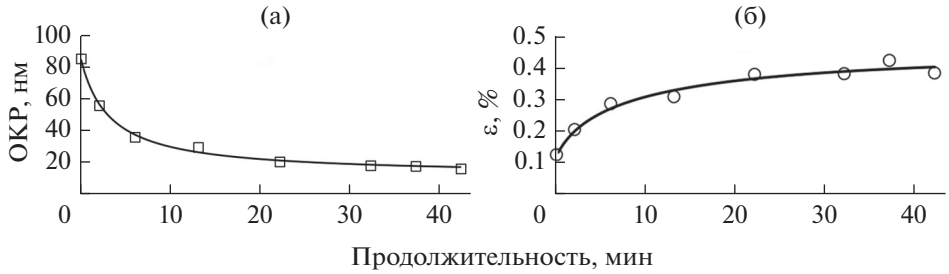

Рис. 2. Изменение размера ОКР (а) и величин микронапряжений (б) галенита в ходе механоактивации.

21 нм. С увеличением продолжительности помола до 42 мин средние размеры кристаллитов PbS уменьшились незначительно – до 17 нм. Что касается параметров ЭЯ, то продолжительность помола не более 22 мин практически не влияет на них, при этом величины микродеформаций возрастают от 0.12 до 0.37%. Дальнейшая механоактивация повышает значения параметров ЭЯ при слабом влиянии на деформацию кристаллитов.

В табл. 1 приведены результаты рентгенографического анализа исходного и активированных образцов галенита, а также оценка количества запасенной при механоактивации энергии. В расчетах по уравнениям (3)–(6) для галенита, по данным [24], приняты следующие значения: E_{surf} = 0.59 Дж/м^2, E_Y = 64.8 × 10^9 Па, V_{mol} = 31.5 × × 10^{-6} м^3/моль. Величина E_{latt}, рассчитанная по ме-

Таблица 1. Изменение значений параметров ЭЯ, размеров ОКР (D) и микродеформаций (ε), а также вкладов запасенной энергии ($\Delta E_d, \Delta E_D, \Delta E_\varepsilon, \Delta E_\Sigma$) в процессе механоактивации галенита

Продолжительность механоактивации, мин	Параметры элементарной ячейки		D, нм	ε, %	ΔE_d	ΔE_ε	ΔE_D	ΔE_Σ	
	a, нм	V, нм^3			кДж/моль			кДж/моль	Дж/г
0	0.5929	0.2085	86.8	0.12	–	–	–	–	–
6	0.5930	0.2085	36.9	0.28	0.81	0.02	1.73	2.56	10.7
13	0.5930	0.2085	30.7	0.30	0.36	0.02	2.35	2.73	11.4
22	0.5930	0.2085	21.4	0.37	0.65	0.04	3.93	4.61	19.3
32	0.5933	0.2089	19.2	0.38	5.68	0.04	4.53	10.26	42.9
37	0.5936	0.2092	18.9	0.42	10.13	0.05	4.62	14.80	61.8
42	0.5937	0.2093	17.2	0.38	11.43	0.04	5.20	16.66	69.6

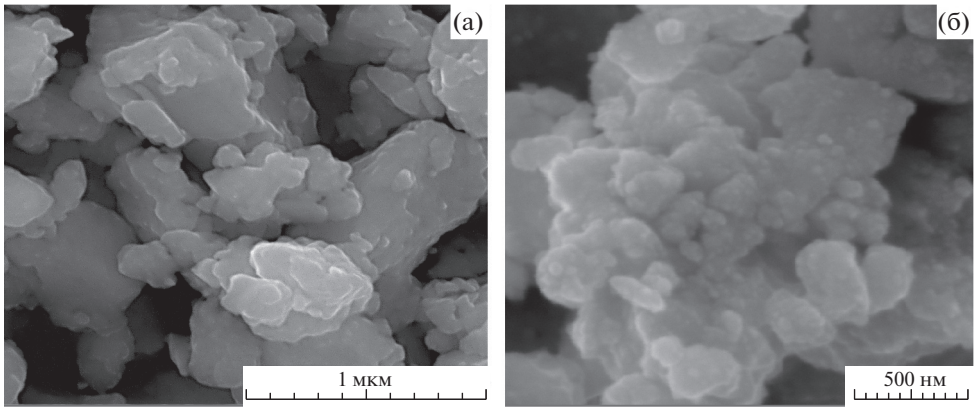

Рис. 3. Морфология частиц галенита, механоактивированного в течение 2 (а) и 42 мин (б).

тоду Ферсмана [25], составила 3.0×10^6 Дж/моль. Оценка энергосодержания галенита в процессе механоактивации показала, что с увеличением продолжительности измельчения количество запасенной энергии в нем возрастает. Наибольший вклад в первые минуты помола (до 22 мин) вносит энергия, связанная с изменением ОКР, в дальнейшем основное повышение энергосодержания в образце обусловлено изменением параметров ЭЯ кристаллической решетки. Вклад аккумулированной энергии, затраченной на создание микродеформаций, незначителен – не более 50 Дж/моль. Суммарное количество запасенной энергии после механоактивации галенита продолжительностью 42 мин составило 16.66 кДж/моль.

Согласно данным электронной микроскопии (рис. 3), механоактивация продолжительностью 2 мин привела к уменьшению размера частиц до <0.5 мкм, а в течение 42 мин – до 103 нм. В целом при длительном измельчении размер частиц менялся в пределах 87–48 нм, образующиеся конгломераты имели размер до 310 нм. Состав частиц после механоактивации близок к стехиометрическому – PbS.

При нагреве (20°C/мин) в потоке воздуха начало окисления неактивированного галенита (крупность частиц менее 0.063 мм) зафиксировано при 300°C. Оно выразилось в повышении массы образца и появлении небольшого экзотермического эффекта с началом/максимумом при 305/327°C, сопровождающегося выделением SO_2 (рис. 4). В интервале температур 300–876°C повышение массы составило 9.49%, причем ее наиболее интенсивное изменение имеет место выше 770°C. Дальнейший нагрев образца от 876 до 1000°C приводит к снижению его массы, сопровождающемуся выделением диоксида серы, что можно объяснить не только частичной возгонкой образовавшегося PbO, но и продолжением процесса окисления PbS. На кривой ДСК выявлены экзотермические эффекты с началом/максимумом 490/584 и 774/851°C, коррелирующие с выделением диоксида серы в газовую фазу. Интервал 770–900°C характеризуется образованием SO_2 с максимумом при температуре, совпадающей с экстремумом экзотермического эффекта (851°C). Незначительное повышение ионного тока, характерного для SO_3, по-видимому, вызвано окислением диоксида серы. Результаты термического анализа показали, что при нагреве галенита в потоке воздуха возникают экзотермические эффекты, обусловленные реакциями окисления. Эндотермический эффект при 914/947°C, по данным [26], свидетельствует об образовании жидкой фазы в соответствии с диаграммой плавкости системы $PbO \cdot PbSO_4$–$2PbO \cdot PbSO_4$.

При нагреве галенита в кислородсодержащей среде могут протекать следующие реакции [27, 28]:

$$PbS + 1.5O_2 = PbO + SO_2, \quad (7)$$

$$PbS + 2O_2 = PbSO_4, \quad (8)$$

$$2PbS + 3.5O_2 = PbO \cdot PbSO_4 + SO_2. \quad (9)$$

Исходя из термодинамических расчетов эти реакции при нагреве сульфида свинца на воздухе термодинамически вероятны, однако константы равновесия (K) реакций (7) и (8) значительно ниже, чем реакции (9), особенно в области низких температур (рис. 5). Полученные данные указывают на бóльшую термодинамическую вероятность образования $PbO \cdot PbSO_4$ в исследованной области температур в сравнении с $PbSO_4$ и PbO.

Продуктами окисления галенита в зависимости от температуры [23–27], могут быть $PbSO_4$ (300°C), $PbO \cdot PbSO_4$ (600°C), $2PbO \cdot PbSO_4$ (800°C), $4PbO \cdot PbSO_4$ (900°C) и PbO с небольшим количеством $4PbO \cdot PbSO_4$ и $2PbO \cdot PbSO_4$ (1000°C). Однако, как установлено в настоящей работе, в условиях, обеспечивающих равнодоступность поверхности (малые навески) и удаление SO_2 из реакционной зоны (поток газа), механизм и последовательность реакций несколько меняются, что связано с минимизацией взаимодействия галенита с сернистым газом. Так, в продуктах нагрева галенита до 450°C рентгенографически не определены другие

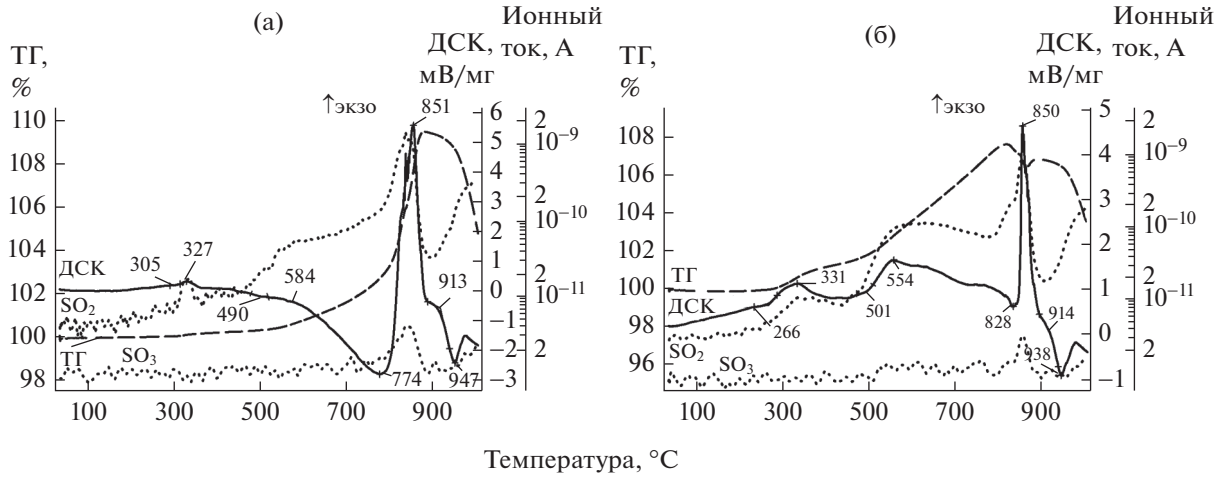

Рис. 4. Изменения массы (ТГ), теплового потока (ДСК) и ионных токов для атомных масс 64 (SO_2) и 80 а. е. м. (SO_3) при нагреве (20°C/мин) на воздухе исходного (а) и механоактивированного в течение 42 мин (б) образцов галенита.

фазы кроме исходного соединения. После нагрева до 750°C в потоке воздуха прибыль массы образца составила 2.07%, при этом в полученных продуктах, кроме галенита, выявлено около 4% $PbO \cdot PbSO_4$ и 1% $PbSO_4$.

Окисление механоактивированных (тонкодисперсных) образцов отличается от исходного галенита увеличением массы уже в интервале температур 250–550°C (рис. 4 и 6). Так, термообработка на воздухе механоактивированных в течение 2 мин образцов приводит к повышению массы на 0.78% (400°C), 2.36% (600°C) и 5.24% (800°C). Около 845°C происходит снижение (на 2.56%) массы, сопровождающееся выделением SO_2. Дальнейший нагрев до 893°C ведет к увеличению массы и затем к ее снижению выше указанной температуры. Изменения массы при окислении образцов, подвергнутых механоактивации продолжительностью более 2 мин, идентичны, но более выражены. Снижение массы в области 810–860°C характерно для окисления всех активированных образцов, оно сопровождается интенсивным экзотермическим эффектом и выделением SO_2 в газовую фазу.

РФА продуктов взаимодействия галенита с кислородом воздуха показал (рис. 7, табл. 2 и 3), что механоактивированные образцы на начальной стадии образуют в основном сульфат (500°C), а затем оксисульфаты – $PbO \cdot PbSO_4$ (750°C) и $2PbO \cdot PbSO_4$ (870°C). Образование оксисульфатов в активированных образцах протекает при более низких температурах, чем в образцах, не подвергнутых такой обработке. Развитая реакционная поверхность у активированных образцов, формирование слоя оксисульфатов, менее плотного в сравнении с галенитом, способствуют окислению PbS, что объясняет уменьшение массы в интервале 810–860°C. Наряду с этим, согласно данным [28–30], не исключено взаимодействие PbS с продуктами окисления по реакциям (10)–(14), приводящим к выделению SO_2:

$$PbS + 3PbSO_4 = 4PbO + 4SO_2, \quad (10)$$

$$PbS + 7PbSO_4 = 4(PbO \cdot PbSO_4) + 4SO_2, \quad (11)$$

$$PbS + 10(PbO \cdot PbSO_4) = 7(2PbO \cdot PbSO_4) + 4SO_2, \quad (12)$$

$$PbS + 2PbO = 3Pb + SO_2, \quad (13)$$

$$PbS + PbSO_4 = 2Pb + 2SO_2. \quad (14)$$

Нагрев образцов выше 980°C сопровождается выделением SO_2 и уменьшением массы, что характерно для процессов разложения сульфатов

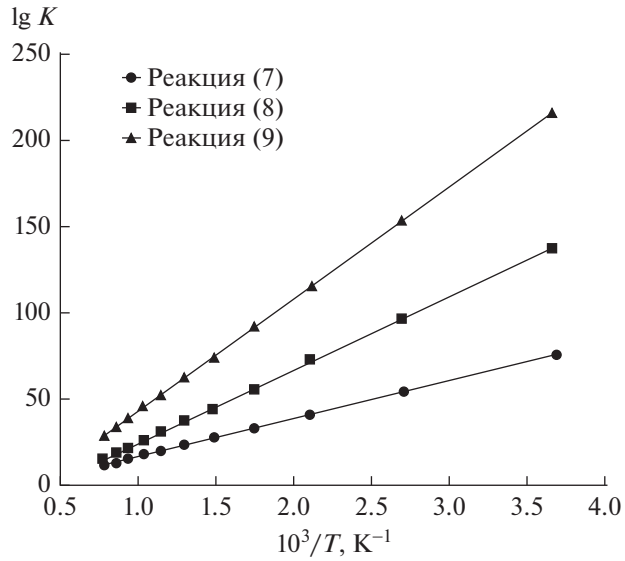

Рис. 5. Температурные зависимости констант равновесия (lg*K*) реакций (7)–(9) при окислении галенита.

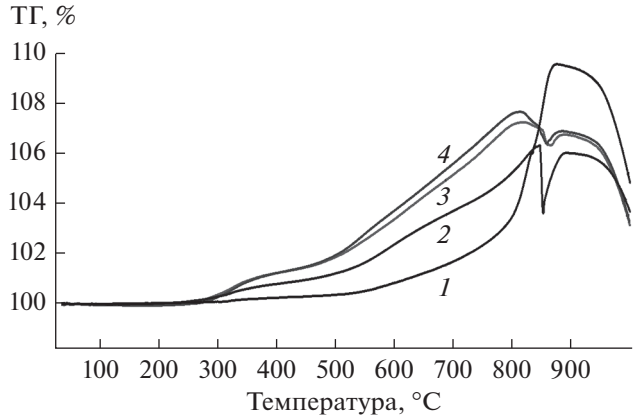

Рис. 6. Изменения массы (ТГ) при нагреве (20°C/мин) на воздухе образцов галенита до (*1*) и после механоактивации продолжительностью 2 (*2*), 22 (*3*) и 42 мин (*4*).

$$PbO \cdot PbSO_4 = 2PbO + SO_2 + 0.5O_2, \quad (15)$$

$$2PbO \cdot PbSO_4 = 3PbO + SO_2 + 0.5O_2. \quad (16)$$

Результаты экспериментов показали, что окисление как механоактивированных, так и не подвергнутых активации образцов сопровождается как минимум тремя экзотермическими и одним эндотермическим эффектами. Сопоставление температур и теплот эффектов (табл. 4) свидетельствует о том, что механоактивация снижает (от 305 до 260°C) температуру начала первого экзотермического эффекта, но значительно повышает его теплоту (от 14 до 110 Дж/г). Также повышаются теплоты второго (478–508°C) экзотермического эффекта. Имеет место небольшое снижение экстремумов температур для образцов, подвергнутых длительной механоактивации. Наибольшее влияние механоактивация оказывает на величину теплового эффекта с максимумом при 850–855°C, которая снижается в 2.6–3.9 раза. Влияние продолжительности механоактивации на температуры и теплоты эндотермического эффекта незначительно, что объясняет однотипность реакций на завершающей стадии процесса.

Таким образом, механоактивация влияет на процесс окисления галенита воздухом, в частности, смещает тепловыделение в область более низких температур. Полученные данные свидетельствуют о слабой зависимости теплот экзотермических эффектов механоактивации образцов при продолжительности свыше 22 мин, что, исходя из данных рентгенографических расчетов (табл. 2, 3), обусловлено в основном изменением размеров ОКР кристаллитов галенита на начальной стадии механоактивации. Запасенная при этом энергия вносит свой вклад в повышение величин теплот как первого, так и второго экзотермических эффектов при окислении галенита.

На основании изложенного предложен следующий механизм окисления механоактивированного галенита: первоначально происходит окисление

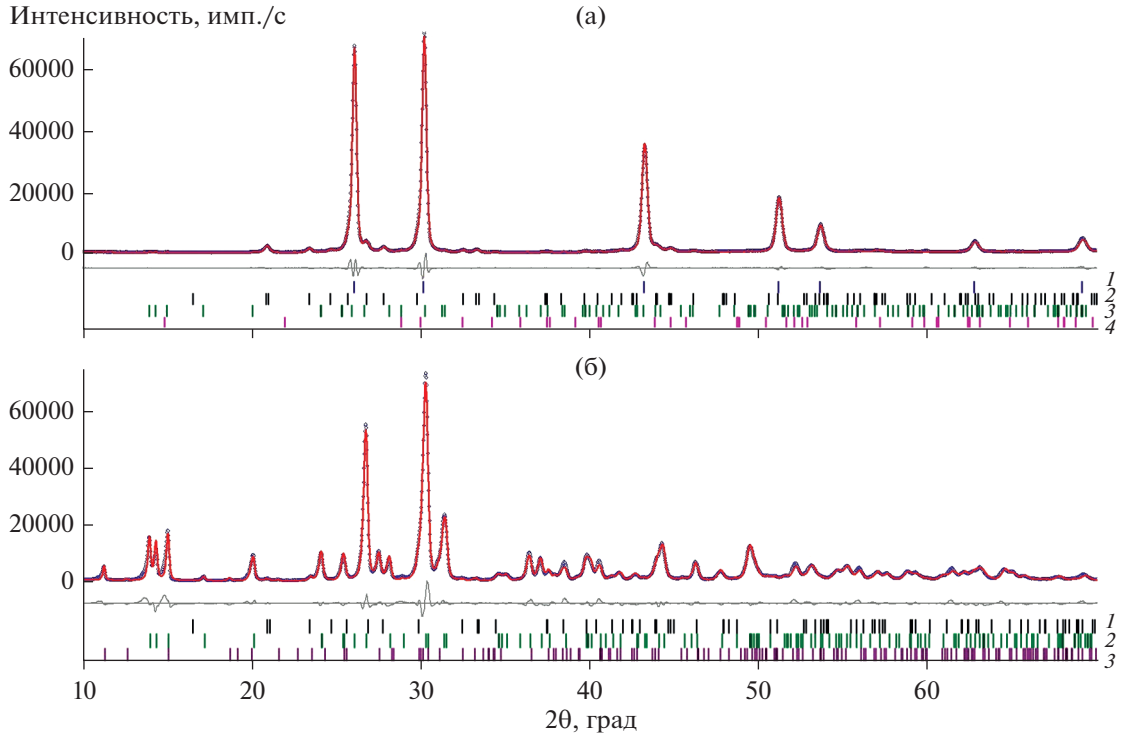

Рис. 7. Дифрактограммы продуктов нагрева от 35 до 500°C (а) и от 35 до 870°C (б) механоактивированного в течение 42 мин галенита в потоке (50 см^3/мин) воздуха (номера фаз соответствуют их номерам в табл. 2 (а) и табл. 3 (б)).

Таблица 2. Фазовый состав и параметры ЭЯ продуктов окисления механоактивированного в течение 42 мин галенита при нагреве от 35 до 500°С на воздухе (рис. 7)

№	Название фазы	Пр. гр.	*a*	*b*	*c*	β, град	*V*, нм^3	Содержание, мас. %	PDF-4
			нм						
1	Галенит PbS	$Fm\bar{3}m$	0.5920	–	–	–	0.2075	81.2	04-004-4329
2	Англезит $Pb(SO_4)$	*Pnma*	0.8448	0.5383	0.6927	–	0.3150	16.2	04-012-0280
3	Ланаркит $Pb_2(SO_4)O$	*C*2/*m*	1.3760	0.5689	0.7046	116.0	0.4958	1.6	04-015-4807
4	Массикот PbO	*Pbcm*	0.5953	0.5509	0.4798	–	0.1574	0.9	04-007-2183

Таблица 3. Фазовый состав и параметры ЭЯ продуктов окисления механоактивированного в течение 42 мин галенита при нагреве от 35 до 870°С на воздухе (рис. 7)

№	Фаза	Пр. гр.	*a*	*b*	*c*	β, град	*V*, нм^3	Содержание, мас. %	PDF-4
			нм						
1	Англезит $Pb(SO_4)$	*Pnma*	0.8421	0.5375	0.6949	–	0.3146	3.4	04-012-0280
2	Ланаркит $Pb_2(SO_4)O$	*C*2/*m*	1.3683	0.5673	0.7030	115.79	0.4914	77.1	04-015-4807
3	α-$Pb_3(SO_4)O_2$	*P*21/*m*	0.7150	0.5750	0.8009	102.28	0.3217	19.5	04-016-4406

Таблица 4. Влияние механоактивации на температуры и теплоты термических эффектов при окислении галенита в потоке воздуха

Продолжительность активации, мин	t_1, °С	ΔQ_1, Дж/г	t_2, °С	ΔQ_2, Дж/г	t_3, °С	ΔQ_3, Дж/г	t_4, °С	ΔQ_4, Дж/г
	экзотермические эффекты						эндотермический эффект	
0	305/327	–14	490/584	–87	770/851	–957	913/947	114
2	307/331	–10	508/580	–140	797/852	–367	890/927	110
6	244/331	–99	487/581	–235	838/856	–257	913/935	77
13	255/328	–103	492/569	–266	829/863	–309	910/937	91
17	262/337	–85	492/577	–320	832/854	–308	914/943	100
22	260/331	–96	493/564	–259	831/855	–258	910/940	94
32	261/331	–109	478/563	–239	831/855	–251	912/940	83
42	266/331	–102	498/554	–297	828/850	–266	914/938	97

поверхности PbS с образованием пленки оксида (PbO); диффузия кислорода через эту пленку ведет к образованию сульфатов и оксисульфатов как продуктов взаимодействия $PbSO_4$ и PbO; при температурах выше стабильности $PbSO_4$ происходит его распад с выделением SO_2. Уменьшение массы в области 810–860°С, по-видимому, обусловлено взаимодействием $PbSO_4$ и $PbO \cdot PbSO_4$ с галенитом. Высокая дисперсность частиц механоактивированного слоя сульфида и отвод газов позволили исключить образование металлического свинца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Механоактивация галенита в планетарной мельнице сопровождается образованием дисперсных частиц размером 50–100 нм. Запасенная при механоактивации энергия на начальном этапе обусловлена в основном изменением размеров ОКР, а с увеличением продолжительности измельчения существенный вклад вносит изменение параметров ЭЯ.

Высокотемпературное окисление механоактивированного галенита при нагреве до 1000°С в потоке воздуха протекает в несколько стадий, сопряженных с формированием оксидного поверхностного слоя, сульфатов и оксисульфатов с последующим их разложением. Высокая дисперсность отдельных частиц галенита и отвод газов из реакционной зоны обеспечили проведение процесса окисления без образования металлического свинца.

Определены температуры и теплоты образования отдельных составляющих процесса окисления галенита воздухом в исходном и активированном

состояниях. При окислении галенита механоактивация смещает тепловыделение в область более низких температур. Для механоактивированных образцов характерны экзотермические эффекты образования сульфата (85–109 Дж/г), оксисульфатов (140–320 Дж/г), активного взаимодействия сульфата и оксисульфатов с галенитом и его окисления кислородом воздуха (251–367 Дж/г), а также эндотермический эффект (до 110 Дж/г), отвечающий плавлению образовавшихся продуктов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИМЕТ УрО РАН с использованием оборудования центра коллективного пользования “Урал-М”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Марченко Н.В., Вершинина Е.П., Гильдебрандт Э.М.* Металлургия тяжелых цветных металлов: электрон. уч. пособие. Красноярск: ИПК СФУ, 2009. 394 с.
2. *Кулебакин В.Г.* Превращение сульфидов при активировании. Новосибирск: Наука, 1983. 209 с.
3. *Молчанов В.И., Селезнева О.Г., Жирнов Е.Н.* Активация минералов при измельчении. М.: Недра. 208 с.
4. *Литвинцев В.С., Мельникова Т.Н., Ятлукова Н.Г., Литвинова Н.М.* Механоактивация в процессах рудоподготовки // Горный журн. 2006. № 6. С. 95–96.
5. *Hu Hui-ping, Chen Qi-yuan, Yin Zhou-lan, He Yue-hui, Huang Bai-yun*. Mechanism of Mechanical Activation for Sulfide Ores // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2007. V. 17. P. 205. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(07)60073-9
6. *Baláž P.* Extractive Metallurgy of Activated Minerals. Kosice: Elsevier, 2000.
7. *Хамхаш А., Медведев А.С., Крылова Л.Н.* Изменения фаз минералов при переработке сульфидного медного концентрата // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2007. № 1. С. 35–40. https://doi.org/10.3103/S1067821207010075
8. *Baláž P.* Influence of Solid State Properties on Ferric Chloride Leaching of Mechanically Activated Galena // Hydrometallurgy. 1996. V. 40. № 3. P. 359–368. https://doi.org/10.1016/0304-386X(95)00011-5
9. *Godočíková E., Baláž P., Bastil Z., Barabec L.* Spectroscopic Study of the Surface Oxidation of Mechanically Activated Sulphydes // Appl. Surf. Sci. 2002. V. 200. P. 36–47. https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00609-8
10. *Tian L., Zhang T.A., Liu Y., Lv G.Z., Tang J.J.* Oxidative Acid Leaching of Mechanically Activated Sphalerite // Can. Metall. Q. 2017. V. 57. № 1. P. 59–69. https://doi.org/10.1080/00084433.2017.1367884
11. *Hu H.P., Chen Q., Yin Z., Zhang P., Ye L.* The Thermal Behavior of Mechanically Activated Galena by Thermogravimetry Analysis // Metall. Mater. Trans. A. 2003. V. 34. № 13. P. 793–797. https://doi.org/10.1007/s11661-003-0114-0
12. *Baláž P., Baláž M., Achimovičová M., Bujňáková Z., Dutková E.* Chalcogenide Mechanochemistry in Materials Science: Insight into Synthesis and Applications (a Review) // J. Mater. Sci. 2017. V. 52. P. 11851–11890. https://doi.org/10.1007/s10853-017-1174-7
13. *Гуляева Р.И., Селиванов Е.Н., Дорогина Г.А., Упоров С.А., Пряничников С.В.* Структура и физические свойства природных сфалеритов и галенита Дальнегорского месторождения в области температур 4–300 K // Геология и геофизика. 2017. Т. 58. № 8. С. 1242–1253. https://doi.org/10.1016/j.rgg.2017.07.010
14. Powder Diffraction File PDF4+ ICDD. 2019.
15. DIFFRAC. EVA V5 Bruker AXS 2010–2018.
16. *Laugier J., Checkcell Bochu B.* LMGP-Suite of Programs for the Interpretation of X-ray Experiments. ENSP Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique, BP 46, 38042 Saint Martin d’Heres, France. 2004. http://www.ccp14.ac.in/tutorial/lmgp/
17. *Rietveld H.M.* Line Profiles of Neutron Powder-diffraction Peaks for Structure Refinement // Acta Crystallogr. 1967. V. 22. P. 151–152. https://doi.org/10.1107/S0365110X67000234
18. DIFFRAC^{Plus}: TOPAS Bruker AXS GmbH, Ostliche. Rheinbruckenstraße 50, D-76187, Karlsruhe, Germany. 2008.
19. NETZSCH Proteus Software. Thermal Analysis. Version 4.8.3.
20. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database HSC. Version 6.2.8.
21. *Горелик С.С., Скаков Ю.А., Росторгуев Л.Н.* Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: МИСиС, 1994. 328 с.
22. *Иверонова В.И., Ревкевич Г.П.* Теория рассеяния рентгеновских лучей. Изд. 2. М.: Изд-во МГУ, 1978. 278 с.
23. *Богатырева Е.В., Ермилов А.Г.* Оценка эффективности механоактивации лопаритового концентрата // Неорган. материалы. 2011. Т. 47. № 9. С. 1115–1121. https://doi.org/10.1134/S0020168511090032
24. *Зуев В.В.* Конституция, свойства минералов и строение земли (энергетические аспекты). СПб: Наука, 2005. 402 с.
25. *Ферсман А.Е.* Избранные труды. Т. 4. М.: АН СССР, 1958. 588 с.
26. *Morgan D.J., Warne S.St.J., Warrington S.B., Nancarrow P.H.A.* Thermal Decomposition Reactions of Caledonite and their Products // Mineral. Mag. 1986. V. 50. P. 521–526. https://doi.org/10.1180/minmag.1986.050.357.16
27. *Abdel-Rehim A.M.* Thermal and XRD Analysis of Egyptian Galena // J. Therm. Anal. Cal. 2006. V. 86. № 2. P. 393–401. https://doi.org/10.1007/s10973-005-6785-6
28. *Ajersch F., Benlyamani M.* Thermogravimetric Identification and Analysis of Reaction Products During Oxidation of Solid or Liquid Sulfides // Thermochim. Acta. 1989. V. 143. P. 221–237. https://doi.org/10.1016/0040-6031(89)85061-0
29. *Malinowski C.* Analysis of the Chemical Reaction between $PbSO_4$ and PbS // Thermochim. Acta. 1987. V. 119. P. 329–336. https://doi.org/10.1016/0040-6031(87)80269-1
30. *Садовников С.И., Кожевникова Н.С., Ремпель А.А.* Окисление нанокристаллического сульфида свинца на воздухе // ЖНХ. 2011. Т. 56. № 12. С. 1951–1957. https://doi.org/10.1134/S0036023611120448