

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

НАО Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

Горно – металлургический институт имени О.А. Байконурова

Кафедра металлургических процессов, теплотехники и технологии
специальных материалов

Қожабеков Райымбек Рысбекұлы

Установление механизма сульфидирующего обжига окисленных и
смешанных полиметаллических руд и промпродуктов обогащения

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Специальность 6М070900 – «Металлургия»

Алматы 2019

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

НАО Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

Горно – металлургический институт имени О.А. Байконурова

УДК 669.046. (043)

На правах рукописи

Қожабеков Райымбек Рысбекұлы

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

На соискание академической степени магистра

Название диссертации Установление механизма сульфидирующего
обжига окисленных и смешанных
полиметаллических руд и промпродуктов
обогащения

Направление 6М070900 – Металлургия
подготовки

Научный руководитель:
доктор PhD, ассоц. профессор

Т.А. Чепуштанова
Чепуштанова Т.А.
«06» 06 2019 г.

Рецензент:
Заведующий лабораторией «Вакуумных
процессов» АО «Институт металлургии
и обогащения»,
кандидат технических наук

А.В. Ниценко
Ниценко А.В.
«06» 06 2019 г.

Нормоконтролер,
к.т.н, сеньор-лектор
С.С. Коныратбекова
Коныратбекова С.С.
« 5 » июня 2019 г.

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ
НАО «КазНТИУ им. К.И. Сатпаева»
Горно-металлургический
институт им. О.А. Байконурова

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ
Заведующий кафедрой
МПТиТСМ, доктор PhD,
ассоц., профессор
Т.А. Чепуштанова
Чепуштанова Т.А.
«06» 06 2019 г.

Алматы 2019

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

НАО Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

Горно – металлургический институт имени О.А. Байконурова
Кафедра металлургических процессов, теплотехники и технологии
специальных материалов
6М070900 – Металлургия

УТВЕРЖДАЮ



кафедрой

Заведующий кафедрой
МП и ТСМ,
доктор PhD, ассоц. профессор
Чепуштанова Т.А.
«30» октября 2017 г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение магистерской диссертации

Магистранту Қожабекову Райымбеку Рысбекұлы

Тема: Установление механизма сульфидирующего обжига окисленных и смешанных полиметаллических руд и промпродуктов обогащения

Утверждена приказом ректора университета №1597 - м от «30» октября 2017 г.

Срок сдачи законченной диссертации «04» июня 2019 г.

Исходные данные к магистерской диссертации: научно-исследовательская литература, мировые данные о переработке окисленных полиметаллических руд и промпродуктов обогащения. Объекты исследования, методика сульфидирования цветных металлов с образованием пирротинов.

Перечень вопросов, подлежащих разработке в магистерской диссертации:

а) термодинамический анализ процесса сульфидирования окисленных соединений;

б) физико-химические исследования исходных материалов и продуктов сульфидирующего обжига;

в) термическое поведение окисленных минералов цветных металлов и промпродукта в присутствии пирита.

Перечень графического материала: демонстрационный материал с результатами исследований не менее чем на 15 слайдах.

ГРАФИК
подготовки магистерской диссертации

Наименование разделов, перечни разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю	Примечание
Введение	18.03.2019 г.	
Аналитический обзор литературы	20.03.2019 г.	
Методики анализа и исследований	03.04.2019 г.	
Заключение	27.05.2019 г.	
Нормоконтроль магистерской работы	05.05.2018 г.	

Подписи

консультантов и нормоконтролера на законченную магистерскую диссертацию с указанием относящихся к ним разделов

Наименование разделов	Научн. руководители, консультанты, И.О.Ф. (уч. степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Введение	Т.А.Чепуштанова доктор PhD, ассоц. профессор.	18.03.19	
Аналитический обзор литературы		20.03.19	
Методики анализа и исследований		03.04.19	
Заключение		27.05.19	
Нормоконтролер		С.С. Кобыратбекова, канд. техн. наук.	05.05.2019

Научный руководитель Чепуштанова Т.А

Задание принял к исполнению магистрант Кожобеков Р.Р

Дата «17» 05 2019 г.

АНДАТПА

Магистрлік диссертациялық жұмыс, кіріспеден, тапсырмадан 3 бөлімнен, қорытындыдан, әдебиеттер тізімінен тұрады. Жұмыс, әдістеме пунктін қоса отырып 64 бетте жазылып, 19 сурет, 18 кестені біріктіреді. Әдебиеттер тізімі 40 атаудан тұрады.

Түйін сөздер: сульфидтік күйдіру, термиялық өңдеу, түсті металдардың тотыққан қосылыстары, пирит.

Дипломдық жұмыста тотыққан кенді пиритті концентратпен бірге күйдіру кезінде, 973-1073 К температура аралығында және 1,0-1,5 сағ ұзақтықта мыстың тотыққан қосылыстары толығымен сульфидтелетіндігі анықталды, бұл туралы рентгенограммалардың нәтижелері куәландырады. Пириттің ферримагниттік пирротиндер мен күкіртке толық диссоциациялануының оңтайлы жағдайларында 673-773 К температура аралығында түсті металдардың тотыққан минералдары қарапайым оксидтерге ыдырайды, олар пиритпен немесе элементті күкіртпен әрекет ете отырып, тиісінше 973 және 823-853 К-ге сульфидтеледі.

Өнеркәсіптік өнімнің ауамен термиялық өңдеу нәтижесі. Эксперименттердің нәтижелері өнеркәсіптік өнімнің құрамына кіретін пирит ыдырауы 700-750 °С температурасында 30 минутта 89-98 пайызды құрайтынын көрсетті. Өнімдерді агломерациялау жүргізілмейді. $Fe_{0.892}S$ - $Fe_{0.869}S$ композициясының пирротиты пайда болады, магнит сезімталдығы 1330-1020 · 10⁻⁶ СИ / г құрайды.

АННОТАЦИЯ

Магистерская диссертационная работа состоит из введения, задания, 3 глав, заключения, списка литературы. Работа, включая приложения, изложена на 64 страницах машинописного текста, включает 19 рисунков, 18 таблицы. Список литературы содержит 40 наименований.

Ключевые слова: сульфидирующий обжиг, термическая обработка, окисленные соединения цветных металлов, пирит, промпродукт.

В дипломной работе установлено, что при совместном обжиге окисленной руды с пиритным концентратом в интервале температур 973-1073 К и продолжительности 1,0-1,5 часа, окисленные соединения меди практически полностью сульфидируются, о чем свидетельствуют результаты рентгенограмм. В оптимальных условиях полной диссоциации пирита на ферримагнитные пирротины и серу окисленные минералы цветных металлов в интервале температур 673-773 К разлагаются на простые оксиды, которые, реагируя с пиритом или элементарной серой, полностью сульфидируются соответственно при 973 и 823-853 К.

Результаты термической обработки промпродуктов в воздухе. Результаты выполненных экспериментов показали, что за 30 минут при температуре 700-750 °С разложение пирита, входящего в состав промпродуктов, происходит на 89 – 98 %. Спекания продуктов при этом не происходит. Образуется пирротин состава $Fe_{0,892}S$ - $Fe_{0,869}S$, магнитная восприимчивость которых равна $1330 - 1020 \cdot 10^{-6}$ СИ/Г.

ABSTRACT

The present master thesis work consists of tasks, introduction, three chapters, conclusion, bibliography. Work, including applications, set out a 64-page typescript, includes 19 figures, 18 tables. Bibliography contains 40 references.

Key words: sulfidizing roasting, heat treatment, oxidized compounds of non-ferrous metals, pyrite.

In the thesis work it has been established that when the oxidized ore roasted with pyrite concentrate at the temperature range 973-1073 K and the duration is 1.0-1.5 h, the oxidized copper compounds are almost completely sulfidized, as evidenced by the results of X-ray diffraction. Under optimal conditions for the complete dissociation of pyrite into ferrimagnetic pyrrhotites and sulfur, oxidized non-ferrous metal minerals in the temperature range 673-773 K decompose into simple oxides, which, reacting with pyrite or elemental sulfur, completely sulfide accordingly at 973 and 823-853 K.

Runs thermal processing products in air. The results of the experiments showed that for 30 minutes at 700-750 °C the temperature of the pyrite entering the product, flows to 89-98%. Spectacular products can not be switched on. The pyrrhotine is composed of $\text{Fe}_{0,892}\text{S}$ - $\text{Fe}_{0,869}\text{S}$, magnetic propylitic reagent 1330-1020 · 10⁻⁶ CI / g.

СОДЕРЖАНИЕ

	Введение	9
1	Критический анализ состояния проблемы переработки полиметаллических, пиритных руд и промпродуктов обогащение	11
1.1	Термическая активация	11
1.2	Комбинированные методы переработки труднообогатимых полиметаллических руд и пиритных концентратов	13
1.3	Безокислительный обжиг последующей переработкой огарко	14
1.4	Окислительный обжиг последующей гидрометаллургической переработкой	14
1.5	Сульфатизирующий обжиг с последующей переработкой огарка	16
1.6	Современное состояние технологии переработки окисленных и смешанных полиметаллических руд	17
1.7	Обоснование выбранного направления	18
2	Экспериментальная часть	20
2.1	Термодинамика фазовых превращений в системе Fe-S-	20
2.2	Графики зависимости термодинамических параметров основных реакций взаимодействия пирита с оксидами и карбонатами	25
2.3	Диаграмма фазовых равновесий системы Fe-S-O	36
2.3.1	Фазовые превращения в системе Zn-S-O	37
3	Технологические исследования	41
3.1	Изучение процесса сульфидирования окисленных минералов цветных металлов в присутствии пирита	41
3.1.1	Исходные данные	41
3.1.2	Методика эксперимента	41
3.2	Экспериментальные исследования процесса термического разложения промпродуктов в различных атмосферах	44
3.2.1	Характеристика промпродукта	45
3.2.2	Термическая обработка промпродукта в вакууме	46
3.2.3	Термическая обработка промпродуктов в воздухе	49
3.3	Результаты магнитного обогащения и их анализ	50
	Заключение	54
	Список использованной литературы	55
	Приложение А	58

ВВЕДЕНИЕ

Современное состояние научно-технической проблемы. Стремительно увеличивающиеся потребности экономики в цветных металлах, ограниченность запасов сульфидных руд требуют разработки новых подходов в технологиях обогащения сульфидно-окисленных руд и окисленных руд, которые широко распространены и представляют собой значительную сырьевую базу получения меди, свинца, цинка и других цветных металлов. Трудность обогащения этих минералов, по сравнению с сульфидными, обусловлена высокой гидрофильностью поверхности окисленных минералов и как следствие, низкой флотационной активностью [1-2].

Для большинства серосодержащих месторождений цветных и редких металлов кроме сульфидных форм минералообразования характерно присутствие окисленных и смешанных зон, которые отличаются малым содержанием ценных компонентов и трудной обогатимостью, в связи, с чем служат источником накопления забалансовых руд [5]. Наиболее распространены окисленными минералами цветных металлов являются гидроксиды, карбонаты, сульфаты и силикаты, диссоциирующие в интервале температур 573-873 К с образованием оксидов. По литературным данными при совместном нагревании окисленных минералов с пиритом или элементарной серой при 973-1173 К происходит в основном их сульфидирование. Отмечается также присутствие в огарке ферритов, металлических фаз и оксидов железа [3-6].

Актуальность работы. Анализ литературных источников показывает, что рост объема перерабатываемого минерального сырья предусматривает необходимость вовлечения в переработку труднообогатимых пиритных руд. Это приводит к увеличению количества пиритных концентратов, содержащих заметные количества цветных металлов, снижению качества концентратов при одновременном увеличении содержания в них пирита, увеличению количества промпродуктов и хвостов. Создание рациональной технологии переработки такого вида сырья и определение оптимальных условий переработки является актуальной проблемой. Решение этой проблемы позволит расширить сырьевую базу получения металлов.

Цель работы – изучение термического поведения смесей оксидов цветных металлов с пиритом, технологические исследования процесса термической обработки промпродуктов флотации с сульфидированием цинка за счет пирита, содержащегося в промпродукте.

Объекты исследования: Исходным материалом служил мономинеральный пирит (99,05 % пирита), отобранный из промышленной железно-магнетитовой руды Соколовского месторождения, содержащий 53,9 % железа и 45,15 % серы. Промежуточный продукт флотационного обогащения свинцово-цинковой руды, состоящий из пенного продукта свинцовой перечистки (40 %) и хвостов свинцовой флотации (60 %), содержащие, Pb – 1,86, Zn – 4,33, Fe – 34,88, S – 36,60, CaO – 3,50, SiO₂ – 14,27, Al₂O₃ – 1,52, MgO – 1,30 %, (содержание пирита в исходных пробах составляло – 71,48 %).

Научная новизна работы. Установлено, что сульфидирование оксидов и карбонатов свинца и цинка пиритом с образованием соответствующих сульфидов термодинамически вероятно при температурах выше 300 °С, пирит при этом разлагается до FeS, Fe₇S₈ или Fe_{0,877}S.

Установлено, что при сульфидирующем обжиге (700-800 °С) промпродуктов флотации 95-98 % пирита переходит в ферромагнитный пирротин гексагональной структуры.

Задачи работы:

- термодинамический анализ процесса сульфидирования окисленных соединений;
- физико-химические исследования исходных материалов и продуктов сульфидирующего обжига;
- термическое поведение окисленных минералов цветных металлов и промпродукта в присутствии пирита.

Теоретическая основа – в работе при аналитическом обзоре использованы базы данных проведенных тестов в лаборатории пиromеталлургических процессов кафедры МПТиТСМ, отчеты ВНИИЦВЕТМЕТ, базы данных Scopus и Thomson Reuter.

Методологическая основа – в работе использован дифференциальный сканирующий калориметр STA 409 NETSZCH, применялись химический, электронно-микроскопический, рентгенофазовый анализы, которые были осуществлены в лаборатории инженерного профиля КазНУТУ, института геологии имени К.И. Сатпаева. В работе использовалось программное обеспечение по обработке термограмм – программа Proteus, программа термодинамических расчётов HSC.

Практическая база – использовалась лабораторная база кафедры МПТиТСМ, лаборатории инженерного профиля Satbayev University.

Обоснованием для написания работы послужила программа индустриализации Казахстана, разработанных МОН РК 75 критических технологий и 175 технических задач, куда входят технологии переработки медьсодержащих рудных и техногенных материалов, проект «Извлечение пиритных концентратов из хвостов мокрой магнитной сепарации и их комплексная переработка» программы ПЦФ 2018/BR05235618 «Модернизация технологий и производств в горнодобывающей и горноперерабатывающей отраслях Республики Казахстан».

1 Критический анализ состояния проблемы переработки полиметаллических, пиритных руд и промпродуктов обогащения

Наилучшие результаты при переработке пиритсодержащих материалов достигаются комбинированными технологиями, в голове которых используется активирующая обработка, методы которой классифицируются следующим образом:

- механическая обработка, тонкое измельчение, диспергирование, активационное измельчение;
- гидрометаллургическая обработка;
- частичное восстановление - обработка крепкими кислотами, частичное окисление ионами меди или железа;
- электрохимическая обработка - частичное анодное окисление;
- термическая обработка: плавка, обжиг в вакууме, в атмосфере инертных и неокисляющих газов, обжиг в восстановительной атмосфере, восстановление спеканием с медью или железом, сульфидирование элементной серой, частичный окислительный обжиг, обжиг намертво, сульфатизирующий обжиг, обжиг-спекание-плавка с содой и поташом [2-4].

Рассмотрим основные методы активирующей обработки и способы переработки полученных материалов.

1.1 Термическая активация

При нагреве высшие сульфиды, такие как пирит (марказит), арсенопирит, халькопирит и др. разлагаются с выделением элементной серы (или мышьяка) и образованием низших сульфидов. В зависимости от условий разложения может образоваться пирротин и ковеллин различного состава. Без учета образования сульфидов нестехиометрического состава процесс термической диссоциации может быть описан реакциями (9-11) :



Предложено много вариантов практического осуществления процессов термического разложения пирита. Процесс предлагается проводить во вращающейся печи при температуре 650-820 °С. Нагревание осуществляется сжиганием природного газа, поступающего в печь противотоком [35]. Изучено разложение пирита на серу и пирротин в реакторах кипящего слоя, отапливаемых метаном или мазутом при температуре 750-830 °С. Извлечение серы составило 80-100 %, 27 % отогнанной серы взаимодействовало с продуктами сжигания, образуя H₂S, COS, CS₂.

Имеются предложения по осуществлению термической диссоциации брикетированного пиритного сырья в шахтном реакторе, обогреваемом продуктами сжигания конверсированного природного газа [2,16]. Отмечается, что при 850 °С в течение часа из пирита отгоняется до 40 % серы, которая в газах преимущественно находится в виде элементарной серы и может быть извлечена конденсацией.

Разделение реакционного и топочного пространства позволяет предотвращать загрязнение технологических газов продуктами сжигания и побочных реакций, что значительно упрощает технологию извлечения серы из газов. Разделение реакционного и топочного пространства предусмотрено в работе. Производительность эндотермических процессов, проводимых в аппаратах с передачей тепла через стенку (например, муфельных), ограничена количеством передаваемого тепла.

Значительное количество тепла, требуемое для термической диссоциации пирита, вынудило исследователей искать пути снижения энергозатрат для осуществления процесса. В этой связи большое количество работ посвящено использованию тепла окисления сульфида железа для отщепления одного атома серы от пирита.

Патент Германии предусматривает при окислительном обжиге пиритного сырья в многоподовой печи подавать ограниченное количество воздуха на верхние поды для отгонки части серы в виде элементарной. Технология, разработанная в институте ВНИИЦветмет, предусматривает обжиг пиритного концентрата в двухподовой печи кипящего слоя. На нижнем поду происходит окисление пирротинового огарка верхнего пода, а на верхнем поду - диссоциация пирита за счет теплот отходящих газов и окисления части отгоняемой серы. Исследования показали, что имеется возможность извлечения до 20 % серы в виде элементарной, а остальной в виде сернистого газа.

Канадским патентом предлагается термоактивацию осуществлять в 12 - подовой механической печи. На верхних подах печи в окислительной атмосфере удаляют до 90 % серы от общего количества, которую необходимо удалить для перевода железа в растворимое в серной кислоте состояние. Общее количество серы, которое надо удалить, равно количеству серы в исходном концентрате минус количество серы, потребляемое для получения Cu_5FeS_3 , ZnS , FeS из минералов, присутствующих в концентрате. На верхних шести подах окислительной зоны печи температура возрастает (сверху вниз) от 450 - 470 до 655 - 680 °С. Концентрация кислорода в отходящем газе 1-6 об. %. В восстановительной зоне поддерживают температуру в пределах 680-705 °С и отношение H_2 : ($H_2 + H_2S$) равное 0,05. Ход процесса термоактивации контролируют по изменению магнитной восприимчивости материала, отбираемого с различных подов печи.

Имеется большое количество разработок, позволяющих комплексно использовать природное пирротинное сырье, пирротинные продукты термической диссоциации пирита и штейны, которые подобно продуктам термической диссоциации пирита, состоят из низших сульфидов железа и сульфидов цветных металлов.

При определенных условиях механохимической обработкой реакцию диссоциации пирита можно провести практически нацело, до появления троилита. Известно, что пирротин гораздо более реакционно способен, чем пирит, в то же время троилит в 1,5 раза лучше растворим в кислотах, чем нестехиометрические пирротины.

Разрабатываются различные способы применения механической активации для интенсификации процессов выщелачивания сульфидных минералов и осаждения цветных металлов из растворов при помощи сульфида железа. Высокая стоимость активации и отсутствие высокопроизводительной аппаратуры для крупнотоннажных процессов не позволяет пока перейти к промышленному использованию механических способов активирования сульфидов [14-18].

Рассмотренные литературные данные по переработке пиритного сырья с использованием в голове процесса операции термической диссоциации пирита позволяют сделать вывод о целесообразности использования такой технологии. В результате термической диссоциации извлекаются в газ до 50 % серы, содержащейся в сырье, твердый продукт диссоциации – пирротин может быть комплексно переработан с высоким извлечением железа, серы, цветных металлов. Наиболее высокие показатели по извлечению ценных компонентов могут быть получены при переработке продукта термической диссоциации кислотным выщелачиванием и сульфатизирующим обжигом.

Получение продуктов активирующего обжига пирита необходимого состава и свойств возможно только на основании знания закономерностей его поведения при обжиге.

1.2 Комбинированные методы переработки труднообогатимых полиметаллических руд и пиритных концентратов

Наряду с увеличением объема переработки низкосортных руд, подвергающихся обогащению, в промышленное освоение вовлекаются сложные по вещественному составу труднообогатимые руды и минеральное сырье, не поддающееся обогащению. Для переработки таких типов руд, доводки концентратов применяют сочетание традиционных методов обогащения с пиро и гидрометаллургическими процессами. Комбинированные обогатительно – металлургические процессы переработки руд и концентратов перспективны для труднообогатимых руд, переработка которых непосредственно обогатительными методами сложна и дает низкие технологические результаты. На ряде обогатительных фабрик находят применение в народном хозяйстве пиритные концентраты, хвосты обогатительных руд и извлекают из них ценные компоненты с использованием различных комбинированных процессов.

1.3 Безокислительный обжиг последующей переработкой огарка

Фирмой «Брунsvик» в Белледуне (Канада) разработан способ комплексной переработки пиритного сырья с получением элементной серы, железосодержащего продукта и цветных металлов [39,40]. Исходное сырье обжигается в печах кипящего слоя при 977 — 1089 К в безокислительной атмосфере с целью возгонки серы от разложения пирита до пирротина; последний подвергается водному выщелачиванию в автоклаве под давлением кислорода. Цветные металлы из раствора осаждаются сероводородом, кеки перерабатываются на железорудное сырье. Этот способ наиболее выгоден для полиметаллического пиритного сырья, содержащего значительные количества цветных металлов.

1.4 Окислительный обжиг последующей гидрометаллургической переработкой

Как правило, извлечение цветных металлов сопровождается переработкой большого объема рудного сырья. Например, для производства 1 т меди в среднем приходится перерабатывать до 20 т горной массы, отвалы которой образуют техногенные образования, являющиеся основными источниками загрязнения водоемов, воздушного бассейна и прилегающих земель. Для ГОК «Эрдэнэт» этот показатель приближается к 16 т и в дальнейшем будет увеличиваться из-за снижения содержания меди в руде по мере отработки месторождения. В связи с этим для обогатительного производства актуальна проблема попутного извлечения ценных компонентов (в частности, благородных металлов) из пиритных концентратов, получающихся в больших количествах при переработке медно-порфиновых руд.

Монголо-российское совместное горно-обогатительное предприятие «Эрдэнэт», перерабатывая в год в среднем 26 млн/т сульфидных руд сложного минералогического состава, получает около 0,420 млн т медного и 3,5 тыс. т молибденового концентрата. Хвосты обогащения (около 25,5 млн т/год) вместе с пиритным концентратом (0,5-1,5 млн т/год) накапливаются в хвостохранилище комбината, создавая техногенные образования, представляющие, с одной стороны, значительную опасность для экологии региона, с другой - это значительный сырьевой ресурс для извлечения благородных металлов, меди, железа и других ценных компонентов. В настоящее время ведутся поисковые исследования по переработке пиритных концентратов по упрощенной схеме с целью получения драгоценных металлов; получены первые обнадеживающие результаты.

Пиритный концентрат, получающийся на стадии основной селекции пирита, содержит в среднем 0,35 % меди, 39,12 % железа, 42,41 % серы, 3,21 % кварцита, 0,42 % свинца, до 10 г/т золота, 24 г/т серебра и 220 г/т кобальта (таблица 1).

Известно, что в месторождении «Эрдэнэтийн овоо» содержание пирита составляет в среднем 3-5%. Он представлен в основном в виде вкраплений и прожилок в кварце; редко встречаются жиллообразные скопления толщиной до 30-40 см. Для месторождения пиритов характерны повышенные концентрации ряда редких элементов селена, кобальта, меди, никеля, золота, серебра при отсутствии висмута и ртути. Высокое содержание в пиритах меди, серебра, кобальта можно объяснить наличием микро- и субмировключений собственных минералов этих элементов. Усредненный химический состав основных рудных минералов с изоморфными примесями месторождения «Эрдэнэтийн овоо» представлен в табл. 1.

Таблица 1 - Усредненный химический состав основных рудных минералов месторождения «Эрдэнэтийн овоо»

минерал	Содержание, %						Содержание г/т				
	Cu	Fe	S	Zn	Pb	As	Sb	Au	Ag	Re	Co
Халькопирит	35,1	30,1	34,8	0,07	0,63	0,02	353	0,36	55	0,97	87,7
Халькозин	76,6	1,50	22,0	0,07	0,02	0,15	75	0,1	130	-	-
Ковелин	67,5	1,13	31,1	0,05	0,25	0,25	100	0,05	100	-	-
Сфалерит	0,62	0,57	32,6	65,0	0,06	0,01	100	-	1500	-	-
Пирит	0,11	46,3	63,5	0,03	0,31	0,02	51,7	0,18	28	0,46	230

Исследования проб пиритных концентратов, выполненные в Центральной исследовательской лаборатории комбината, показали присутствие в нем (в среднем) 80 % пирита, 4,7 % халькопирита, 1,5 % молибденита, 9,8 % кварца. Пирит представлен в основном в виде вкраплений в кварц и халькопирит, изредка встречаются жиллообразные скопления размером до 0,6 мм. Молибденит встречается в основном в ассоциации с пиритом и кварцем, реже наблюдается в парагенезисе с халькопиритом и образует гнездообразные скопления, струйчатые выделения и рассеянную вкрапленность.

Опыты проводили по схеме: обжиг – выщелачивание – цианирование – извлечение золота из растворов. Концентрат предварительно подвергали окислительному обжигу с целью вскрытия дисперсного золота и вывода серы, мышьяка и других летучих примесей. Обжиг проводили в муфельной печи в интервале температур 650 - 700 °С в течение 6 часа. Полученный спек измельчали до крупности класса +0,2 мм и подвергали серноокислотному выщелачиванию с целью перевода меди и других цветных металлов в раствор, а полученный кек обрабатывали цианидами.

По результатам исследований можно сделать вывод о том, что пиритный концентрат ГОК «Эрдэнэт» может быть охарактеризован как золотосодержащее труднообогатимое техногенное сырье и по отношению к

золоту отнесен к категории высокоупорного золотосодержащего сульфидного сырья.

Данная схема переработки пиритных концентратов включает в себя операции окислительного обжига, сернокислотного выщелачивания двухстадийного цианирования с промежуточной отмывкой кеков. Продуктами переработки являются: богатый по содержанию благородных металлов концентрат, медьсодержащий сульфатный раствор, пригодный для утилизации по схеме «экстракция – электролиз с нерастворимыми анодами» и железный концентрат для предприятий черной металлургии.

Известен комбинированный способ переработки хвостов обогащения путем доизвлечения из них цветных металлов флотацией (извлечение свинца и цинка из хвостов обогащения руд в концентрат 42,42 и 46,77 % соответственно). Выщелачивания при 20 °С из концентрата свинца и цинка растворами соляной кислоты, хлорного железа или содержащими оба эти компонента (содержание свинца и цинка в отвальных хвостах соответственно 0,69-1,02 % и 0,75-1,37 %); осаждение свинца сероводородом в виде сульфида.

Степень осаждения свинца составила 98,1 %, содержание свинца в осадке 70,5 % удовлетворяет требованиям металлургической промышленности. Способ позволяет снизить до 15% потери свинца с отвальными хвостами.

Недостатками способа являются:

- низкие показатели извлечения свинца и цинка и высокое их содержание в отвальных хвостах;
- необходимость в дополнительной обработке отвального кека с целью получения отвального по цветным металлам продукта.

1.5 Сульфатизирующий обжиг с последующей переработкой огарка

Известен способ сульфатизирующего обжига пиритно - пирротиновых концентратов в кипящем слое с последующим выщелачиванием огарка, переводом цветных металлов в раствор и получением серной кислоты из газов обжига.

Недостатком указанного способа является недостаточно полное извлечение Co и Ni в раствор (90 и 80% соответственно) при исходном их содержании 1 и более процентов.

Из других способов заслуживают внимания различные варианты переработки пиритсодержащего полиметаллического сырья с предварительным сульфатизирующим обжигом [6, 16, 36]. Наибольший интерес вызывает технологическая схема, разработанная фирмой «Оутокумпу-Оу» (Финляндия) [38]. Смесь пиритных концентратов и огарков в соотношении 2 : 3 с добавкой до 5 % сульфата натрия от веса шихты подвергается обжигу в печах кипящего слоя при температуре 943 К с последующей магнитной сепарацией огарка. Магнитная фракция вместе с уловленной пылью возвращается на обжиг, а немагнитный продукт поступает на водное выщелачивание меди, никеля, кобальта и других примесей, которые

затем осаждаются сероводородом и селективно выделяются известными приемами.

Существует способ пирротинизирующего обжига пиритных концентратов, содержащих цветные металлы, с последующим сульфатизирующим обжигом и выщелачиванием огарка. По этому способу пиритный концентрат, содержащий цветные металлы, подвергается двухстадийному обжигу. Первая стадия обжига ведется с недостатком кислорода при массовом соотношении сера:кислород = 1:0,3-0,6. Получаемый пирротинизированный огарок поступает на вторую стадию обжига, которая осуществляется с избытком кислорода при массовом соотношении сера:кислород=1:1,8-3,5. Обжиг первой стадии проводится при 650-850 °С, второй при 610-720 °С. Образующийся огарок второй стадии обжига содержит цветные металлы (кобальт, никель, медь, цинк) в сульфатной форме, которые могут быть переведены в раствор при выщелачивании. Газы первой и второй стадии обжига объединяются для совместной переработки.

Применение дутья, обогащенного кислородом, повышает удельную производительность процесса, степень сульфатизации цветных металлов и концентрацию отходящих газов по сернистому ангидриду [12].

Недостатком данного способа применительно к пиритным концентратам, содержащим цветные металлы, является невысокая степень сульфатизации цветных металлов в пределах 85-92 % при необходимости поддержания процесса обжига в узком интервале температур, что усложняет осуществление процесса. Выщелачивание огарков с целью извлечения цветных металлов, требует большого количества аппаратуры, огромных грузопотоков и при низком содержании цветных металлов в исходном сырье может привести к значительным потерям их с промывными водами и кеками.

1.6 Современное состояние технологии переработки окисленных и смешанных полиметаллических руд

Совершенствование процессов обогащения труднообогатимых руд идёт по двум основным направлениям:

- предварительное обогащение радиометрической сортировкой, промывкой и обогащением в тяжёлых средах;
- совершенствование режимов и аппаратуры флотационного обогащения.

Однако радиационные методы позволяют увеличить извлечение металла лишь на 2 - 3 %, что ограничивает области применения. Не дали положительных результатов и работы по совершенствованию реагентного режима флотации окисленных руд.

Гидро и пирометаллургические способы переработки труднообогатимых полиметаллических руд пока не разработаны до уровня промышленно рекомендуемых.

Лучшие показатели по переработке окисленных и смешанных руд достигаются при использовании предварительной активации исходного сырья окислительным или сульфатизирующим обжигом с последующей переработкой активированного продукта [16].

Большинство окисленных и смешанных полиметаллических руд месторождений относится к труднообогатимым. В мировой практике при переработке труднообогатимых окисленных руд тяжелых цветных металлов намечается тенденция к применению комбинированных методов, включающих операции гидро или пирометаллургии в сочетании с флотационным или гравитационным обогащением в зависимости от особенностей вещественного состава руд. Известны способы переработки окисленных свинцовых и свинцово-цинковых руд, предложенные в работах, которые предусматривают предварительный сульфидизирующий обжиг и флотацию. В качестве сульфидизатора в первом случае используется пирит, а во втором — элементарная сера [24]. К недостаткам этих методов следует отнести применение в качестве сульфидизатора чистого пирита, дорогостоящей элементарной серы и жесткие требования к температурному режиму. Одним из эффективных способов перевода кислородсодержащих минералов тяжелых цветных металлов в сульфидные формы для последующей флотации является пиросульфидирование труднообогатимых окисленных минералов в атмосфере перегретого водяного пара. Сульфидизирующий обжиг окисленной руды в атмосфере перегретого водяного пара обеспечивает декрипитацию сложных минералов с одновременной диссоциацией их, а затем сульфидирование продуктов разложения. Эффективными сульфидизаторами могут быть некондиционные пиритные концентраты местных горно-обогатительных фабрик. В результате использования пиритных концентратов частично будет решаться проблема, связанная с их утилизацией и комплексной переработкой.

1.7 Обоснование выбранного направления

При обогащении колчеданных и полиметаллических руд в пиритные концентраты переходит 55-75 % серы, 10-15 % меди, 10-20 % цинка, 50-80 % золота, свыше 60 % серебра, 60-80 % редких и рассеянных элементов. Действующая в Казахстане схема переработки пиритов на химических заводах предусматривает извлечение 95-98 % серы и от 10 до 60 % золота. Все остальные элементы остаются в огарках, которые практически не находят применения. Низкое содержание цветных металлов в пиритных концентратах определяет малую эффективность технологий, традиционных для металлургии тяжелых цветных металлов. Предлагаемые альтернативные методы извлечения цветных металлов из пиритных огарков (хлорирующий обжиг, хлоридовозгонка и др.) не находят широкого практического применения ввиду недостаточной эффективности и сложности их реализации для сырья, представленного широким диапазоном составов. Поэтому проблема разработки

эффективного способа комплексного извлечения ценных составляющих из пиритных концентратов и огарков является актуальной [17].

Из практики обогащения окисленных и смешанных руд известно, что если окисленные минералы полезных компонентов представлены труднообогатимыми окисленными формами и практически не поддаются флотации, целесообразно применение комбинированных схем, включающих операции гидро- или пирометаллургии в сочетании с флотационным или гравитационным обогащением в зависимости от особенностей вещественного состава руд [10].

Целью работы также являлось обоснование технологии переработки промышленных пиритных концентратов, обеспечивающей рациональное использование содержащихся в концентратах серы и железа, а также с доизвлечением из концентратов цветных металлов, преимущественно цинка, минимизацией отрицательного воздействия складированных отходов и экологической нагрузки на окружающую среду.

2 Экспериментальная часть

2.1 Термодинамика фазовых превращений в системе Fe-S-O

Нами изучена термодинамика процесса получения пирротина при термическом разложении пирита, при обжиге пирита в присутствии ограниченного количества кислорода в газовой фазе, при взаимодействии пирита с оксидами и карбонатами цветных металлов. Для изучения физико-химических превращений был использован программный комплекс HSC-5, разработанный компанией Оутокумпу Оу, содержащий самую полную на сегодняшний день базу данных.

Устойчивые конденсированные фазы, выявленные в системе Fe-S-O в интервале температур 500-1100 °С, приведены в таблице 2, также нами рассчитаны некоторые вероятные реакции, протекающие в системе Fe-S-O (таблица 3).

Таблица 2 – Стабильные конденсированные фазы в системе Fe-S-O

Химическая формула	Атомное соотношение элементов			ΔG , кДж/моль
	железо	кислород	сера	
Fe	1,000	0,000	0,000	0,00
Fe _{0,945} O	0,945	1,000	0,000	-212,75
Fe _{0,947} O	0,947	1,000	0,000	-212,66
FeO	1,000	1,000	0,000	-213,93
FeO _{1,056}	1,000	1,056	0,000	-224,22
Fe ₃ O ₄	3,000	4,000	0,000	- 860,89
Fe _{0,877} S	0,877	0,000	1,000	-104,31
FeS	1,000	0,000	1,000	-111,14
FeS ₂	1,000	0,000	2,000	-144,22
Fe ₂ S ₃	2,000	0,000	3,000	- 268,49
Fe ₇ S ₈	7,000	0,000	8,000	-790,95
FeSO ₄	1,000	4,000	1,000	-664,09
Fe ₂ (SO ₄) ₃	2,000	12,000	3,000	-1762,67

Как известно, в хвостах обогащения смешанных полиметаллических руд могут концентрироваться окисленные соединения цветных металлов и пирит. Нами рассмотрена термодинамика взаимодействия пирита с оксидами и карбонатами цинка и свинца при температуре от 200 до 1000 °С (таблица 3).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что оксиды и карбонаты цинка и свинца взаимодействуют с пиритом с образованием соответствующих сульфидов и сульфидов железа состава от FeS до Fe_{0,877}S. Как было сказано ранее термодинамические характеристики промежуточных сульфидов в справочниках отсутствуют).

Таблица 3 – Термодинамические характеристики основных реакций взаимодействия пирита с оксидами и карбонатами

№	Температура, К	ΔH , кДж	ΔS , Дж/К	ΔG , кДж	К	lg(K)
1	$3FeS_2 + 2ZnO = 3FeS + 2ZnS + SO_2$					
	573	231,724	348,88	31,763	1,27E-03	-2,895
	673	235,455	355,058	-3,552	1,89E+00	0,276
	773	236,191	356,092	-39,121	4,40E+02	2,643
	873	236,171	355,826	-74,736	2,96E+04	4,471
	973	235,694	355,56	-110,32	8,36E+05	5,922
	1073	235,054	354,935	-145,844	1,26E+07	7,099
	1173	234,544	354,478	-181,313	1,19E+08	8,074
	1273	234,453	354,401	-216,753	7,83E+08	8,894
2	$3FeS_2 + 2ZnCO_3 = 3FeS + 2ZnS + SO_2 + 2CO_2$					
	573	362,93	685,186	-29,784	5,18E+02	2,715
	673	361,025	682,341	-98,293	4,25E+07	7,628
	773	354,059	672,742	-166,072	1,66E+11	11,221
	873	344,107	660,673	-232,76	8,43E+13	13,926
	973	331,373	646,892	-298,15	1,01E+16	16,005
	1073	316,089	631,961	-362,1	4,23E+17	17,626
	1173	298,506	616,31	-424,518	8,00E+18	18,903
	1273	278,885	600,27	-485,349	8,21E+19	19,914
3	$4ZnCO_3 + 7FeS_2 = 4ZnS + Fe_7S_8 + 2SO_2 + 4CO_2$					
	573	734,283	1357,044	-43,507	9,23E+03	3,965
	673	722,076	1337,522	-178,277	6,84E+13	13,835
	773	704,61	1313,417	-310,859	1,01E+21	21,004
	873	681,6	1285,498	-440,833	2,37E+26	26,374
	973	652,876	1254,41	-567,853	3,04E+30	30,483
	1073	618,332	1220,667	-691,627	4,65E+33	33,667

Продолжение таблицы 3

№	Температура, К	ΔH , кДж	ΔS , Дж/К	ΔG , кДж	K	lg(K)
3	1173	577,893	1184,677	-811,911	1,42E+36	36,153
	1273	531,507	1146,766	-928,498	1,25E+38	38,097
4	$4ZnO+7FeS_2=4ZnS+Fe_7S_8+2SO_2$					
	573	471,87	684,432	79,588	5,57E-08	-7,254
	673	470,936	682,954	11,205	1,35E-01	-0,87
	773	468,874	680,116	-56,958	7,05E+03	3,848
	873	465,726	676,301	-124,786	2,92E+07	7,466
	973	461,517	671,747	-192,194	2,08E+10	10,317
	1073	456,261	666,614	-259,116	4,11E+12	12,613
	1173	449,968	661,014	-325,501	3,12E+14	14,494
	1273	442,644	655,029	-391,306	1,14E+16	16,056
5	$1,508ZnO+2,631FeS_2=3Fe_{0,877}S+1,508ZnS+0,754SO_2$					
	473	140,549	264,408	15,444	1,97E-02	-1,705
	573	144,856	272,626	-11,4	1,09E+01	1,039
	673	148,647	278,896	-39,092	1,08E+03	3,034
	773	149,442	280,012	-67,05	3,39E+04	4,53
	873	149,387	279,955	-95,056	4,86E+05	5,687
	973	148,629	279,139	-123,016	4,01E+06	6,604
	1073	147,568	278,099	-150,874	2,21E+07	7,344
	1173	147,067	277,649	-178,656	9,02E+07	7,955
1273	147,248	277,792	-206,423	2,95E+08	8,47	
6	$1,508ZnCO_3+2,631FeS_2=3Fe_{0,877}S+1,508ZnS+0,754SO_2+1,508CO$					
	473	242,344	523,435	-5,319	3,87E+00	0,587
	573	243,786	526,201	-57,806	1,86E+05	5,269
	673	243,327	525,668	-110,527	3,78E+08	8,577
	773	238,314	518,767	-162,77	9,95E+10	10,998
	873	230,771	509,622	-214,206	6,54E+12	12,816

Продолжение таблицы 3

№	Температура, К	ΔH , кДж	ΔS , Дж/К	ΔG , кДж	K	lg(K)
6	1173	195,295	475,069	-362,033	1,32E+16	16,121
	1273	180,75	463,177	-408,945	6,02E+16	16,78
7	$3FeS_2 + 2PbCO_3 = 3FeS + 2PbS + SO_2 + 2CO_2$					
	473	338,396	647,817	31,882	3,02E-04	-3,52
	573	339,557	650,109	-33,053	1,03E+03	3,013
	673	337,382	646,822	-98,027	4,05E+07	7,607
	773	330,524	637,366	-162,256	9,19E+10	10,963
	873	321,085	625,916	-225,434	3,07E+13	13,487
	973	309,282	613,14	-287,395	2,68E+15	15,427
	1073	295,358	599,536	-348,034	8,74E+16	16,942
	1173	279,569	585,481	-407,287	1,37E+18	18,136
	1273	262,182	571,266	-465,125	1,22E+19	19,085
8	$3FeS_2 + 2PbO = 3FeS + 2PbS + SO_2$					
	473	166,55	353,032	-0,487	1,13E+00	0,054
	573	171,388	362,328	-36,281	2,03E+03	3,307
	773	174,305	367,199	-72,875	4,52E+05	5,655
	873	174,164	367,019	-109,597	2,54E+07	7,405
	973	173,216	365,874	-146,247	5,62E+08	8,75
	1073	171,768	364,307	-182,758	6,46E+09	9,81
	1173	170,118	362,694	-219,107	4,63E+10	10,666
1273	117,375	317,143	-254,682	2,19E+11	11,341	
9	$4PbO + 7FeS_2 = 4PbS + Fe_7S_8 + 2SO$					
	473	352,343	713,473	14,763	2,35E-02	-1,63
	573	351,198	711,328	-56,5	1,41E+05	5,15
	673	348,636	707,237	-127,44	7,76E+09	9,89
	773	344,821	701,971	-197,909	2,36E+13	13,372
873	339,817	695,9	-267,808	1,05E+16	16,022	

Продолжение таблицы 3

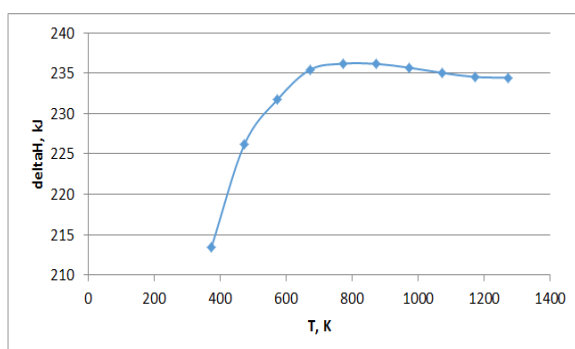
№	Температура, К	ΔH , кДж	ΔS , Дж/К	ΔG , кДж	K	lg(K)
9	973	333,665	689,241	-337,069	1,24E+18	18,094
	1073	326,389	682,132	-405,641	5,57E+19	19,746
	1173	215,63	586,344	-472,239	1,07E+21	21,028
	1273	204,439	577,192	-530,413	5,80E+21	21,764
10	$4PbCO_3+7FeS_2=4PbS+Fe_7S_8+2SO_2+4CO$					
	473	696,035	1303,044	79,5	1,67E-09	-8,777
	573	687,537	1286,89	-50,044	3,64E+04	4,561
	673	674,79	1266,483	-177,744	6,22E+13	13,794
	773	657,54	1242,665	-303,227	3,08E+20	20,488
	873	635,554	1215,983	-426,181	3,15E+25	25,498
	973	608,694	1186,906	-546,344	2,13E+29	29,328
	1073	576,869	1155,816	-663,495	1,99E+32	32,298
	1173	540,019	1123,019	-777,45	4,16E+34	34,619
	1273	498,102	1088,758	-888,05	2,74E+36	36,438
11	$1,508PbO+2,631FeS_2=3Fe_{0,877}S+1,508PbS+0,754SO_2$					
	473	95,603	275,596	-34,795	6,94E+03	3,842
	573	99,362	282,766	-62,705	5,19E+05	5,715
	673	102,54	288,051	-91,361	1,23E+07	7,09
	773	102,674	288,252	-120,188	1,32E+08	8,121
	873	101,919	287,344	-148,975	8,18E+08	8,913
	973	100,428	285,734	-177,634	3,43E+09	9,535
	1073	98,607	283,949	-206,114	1,08E+10	10,033
	1173	58,722	249,498	-233,976	2,62E+10	10,419
1273	57,445	248,448	-258,867	4,18E+10	10,622	

Из приведенных данных видно, что сульфидирование оксидов и карбонатов свинца и цинка пиритом вероятно при температурах выше 300 °С с образованием соответствующих сульфидов. Пирит при этом разлагается до FeS, Fe₇S₈ или Fe_{0,877}S. Т.е. при сульфидировании окисленных соединений свинца и

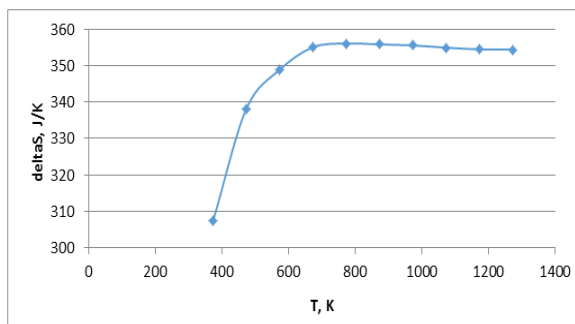
цинка возможно образование пирротина в пределах его области гомогенности. Однако, о возможном составе и магнитных свойствах пирротинов, получаемых при взаимодействии пирита с кислородсодержащими соединениями цинка и свинца, справочные данные не говорят.

2.2 Графики зависимости термодинамических параметров основных реакций взаимодействия пирита с оксидами и карбонатами

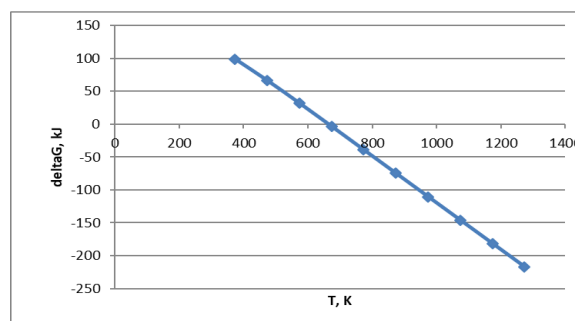
На основании термодинамических расчетов построены графики зависимости термодинамических параметров основных реакций взаимодействия пирита с оксидами и карбонатами. Установлены зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса от температуры.



а

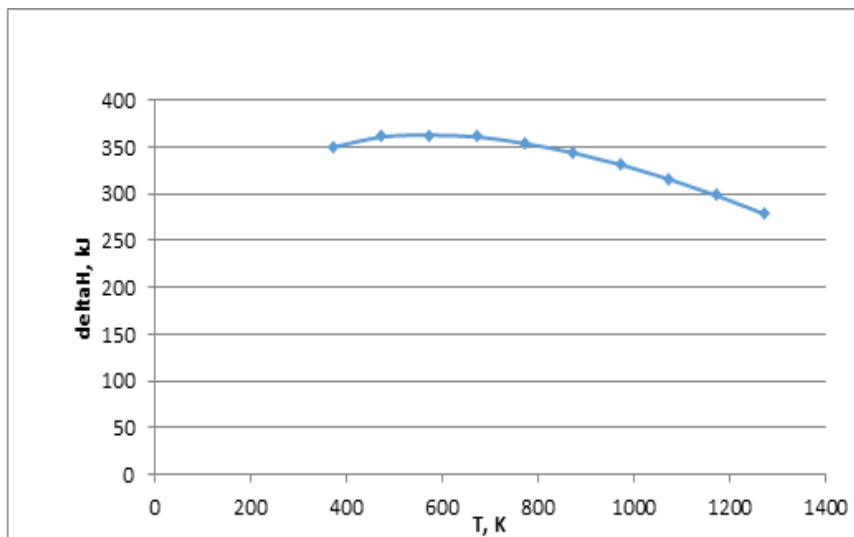


б

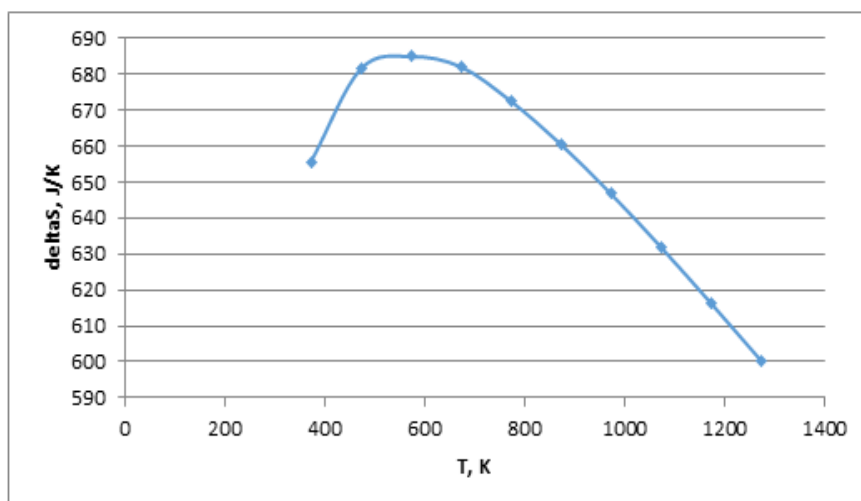


в

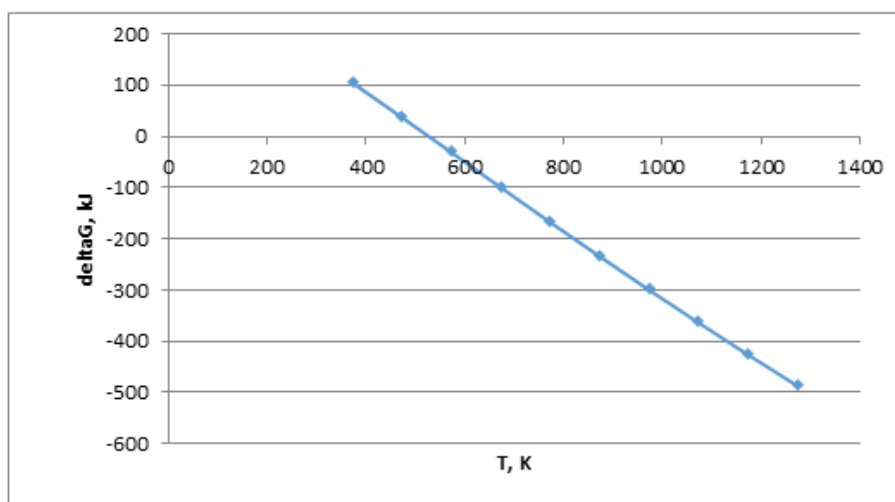
Рисунок 1 - Термодинамические характеристики основных реакций взаимодействия пирита с оксидами и карбонатами ($3\text{FeS}_2 + 2\text{ZnO} = 3\text{FeS} + 2\text{ZnS} + \text{SO}_2$)



а

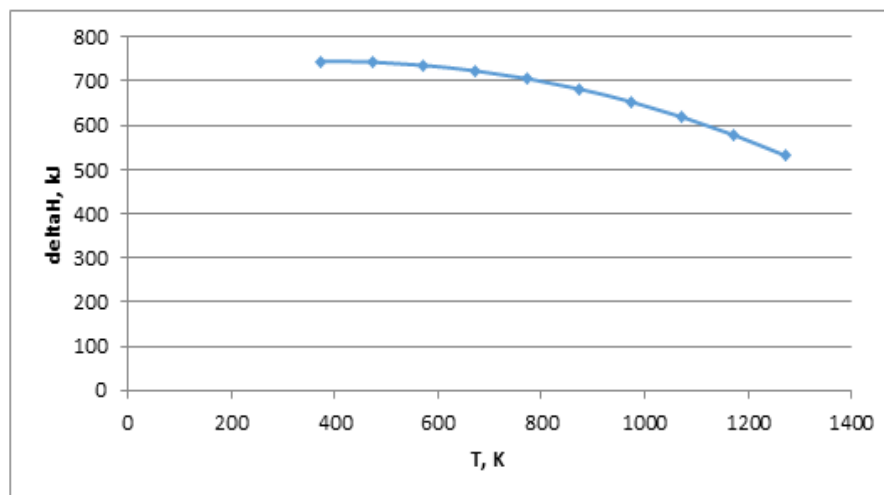


б

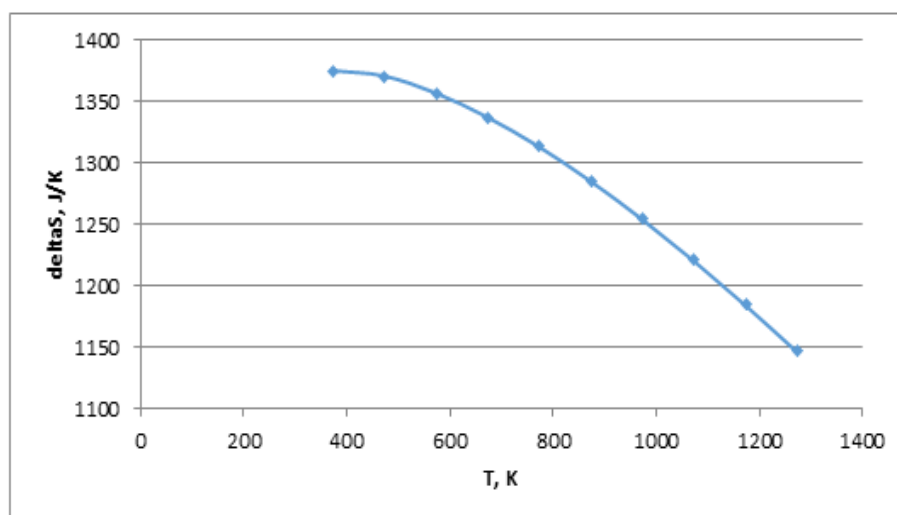


в

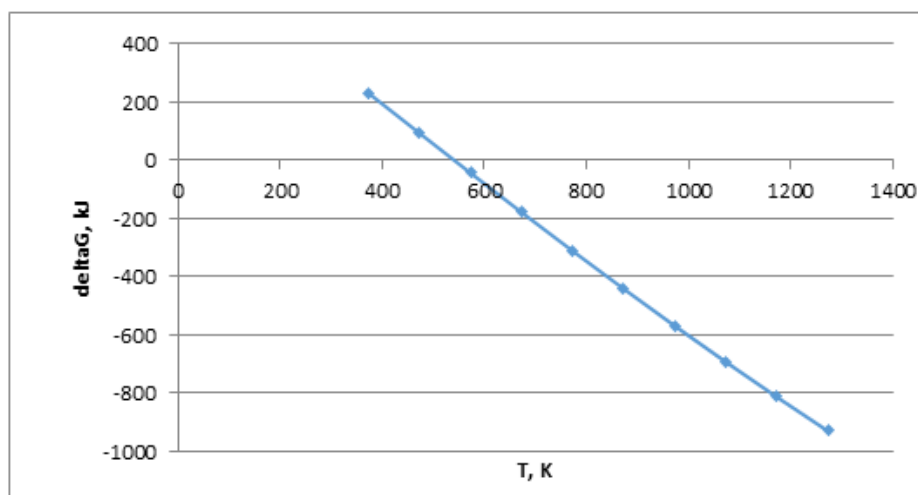
Рисунок 2 - Термодинамические характеристики основных реакций взаимодействия пирита с оксидами и карбонатами ($3\text{FeS}_2 + 2\text{ZnCO}_3 = 3\text{FeS} + 2\text{ZnS} + \text{SO}_2 + 2\text{CO}_2$)



а

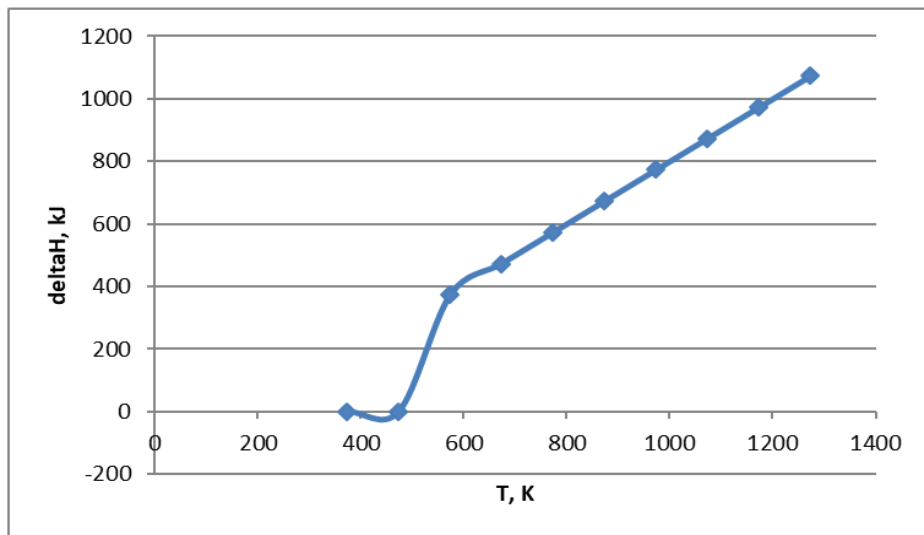


б

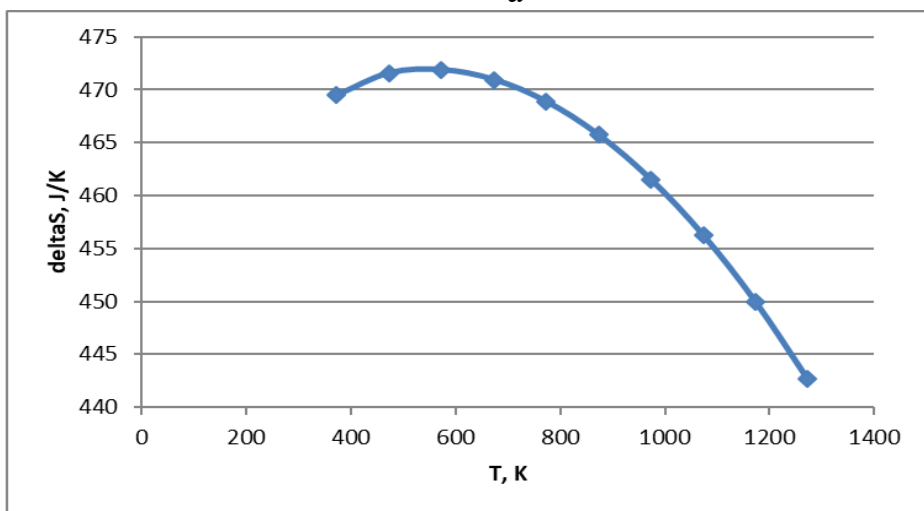


в

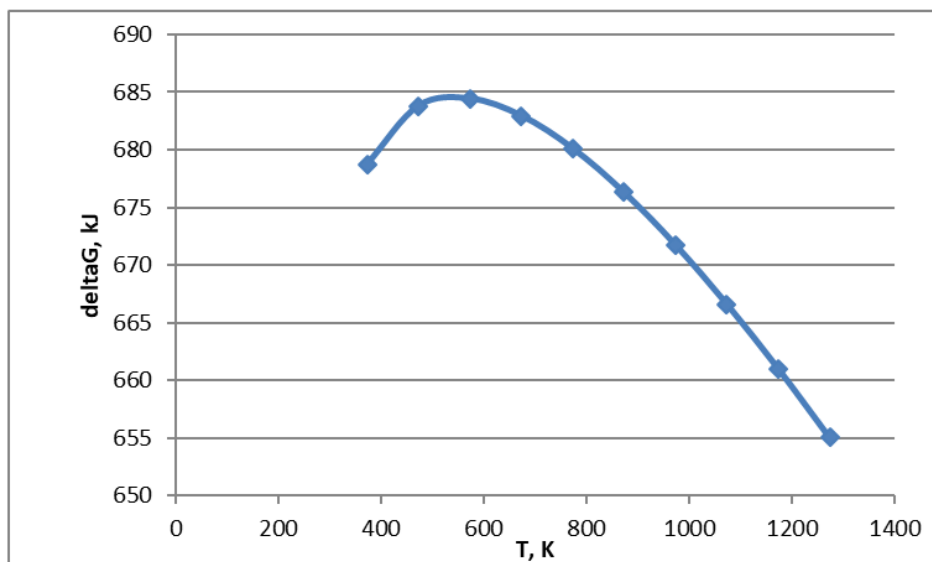
Рисунок 3 - Термодинамические характеристики основных реакций взаимодействия пирита с оксидами и карбонатами
 $(4ZnCO_3 + 7FeS_2 = 4ZnS + Fe_7S_8 + 2SO_2 + 4CO_2)$



а

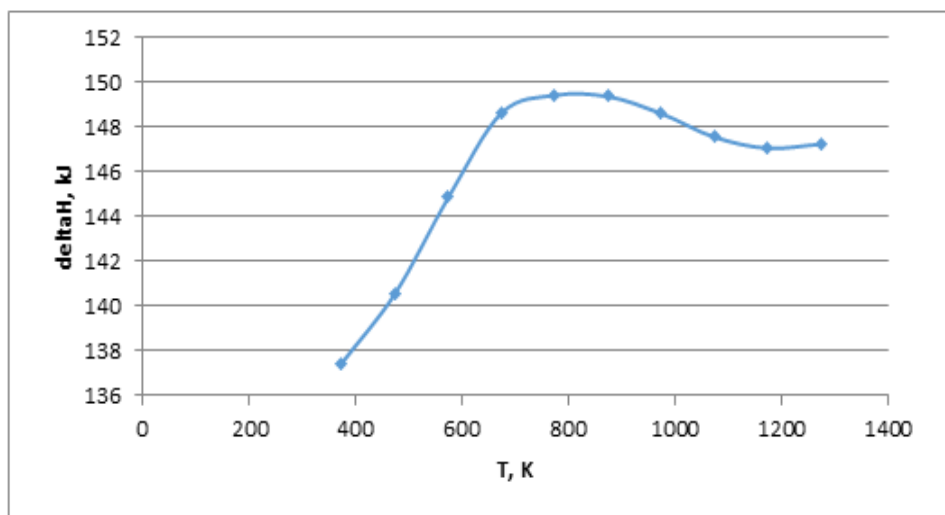


б

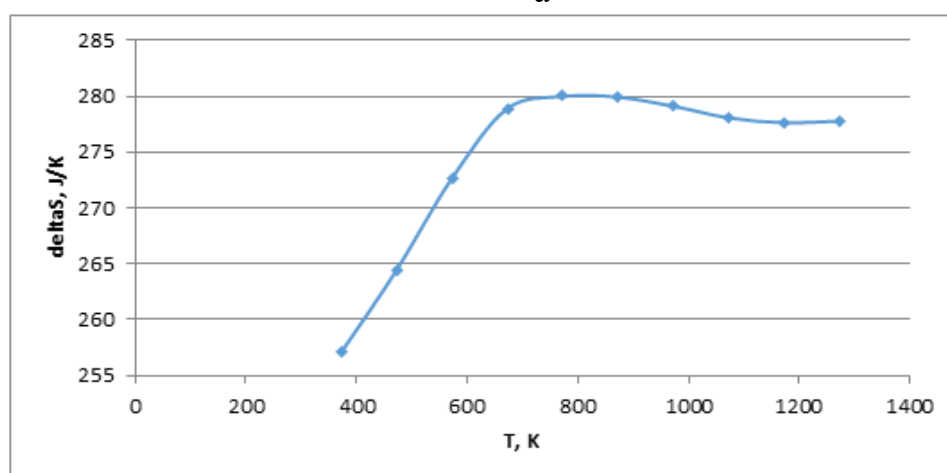


в

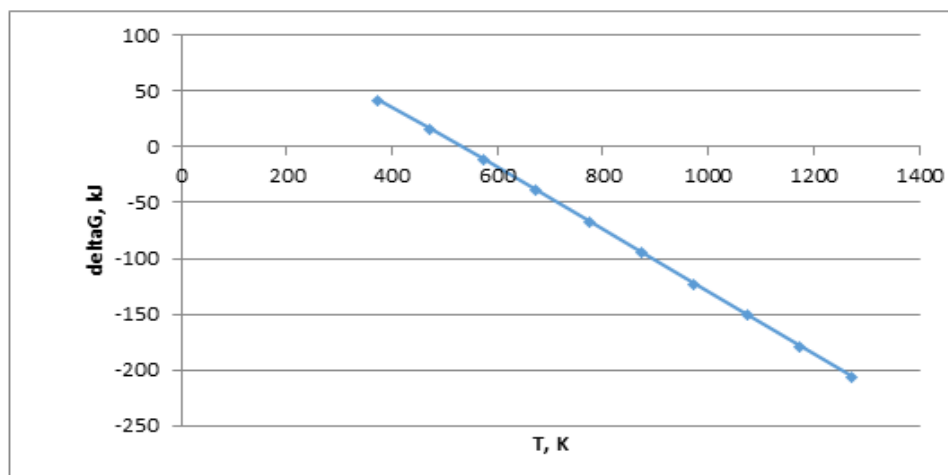
Рисунок 4 - Термодинамические характеристики основных реакций взаимодействия пирита с оксидами и карбонатами ($4\text{ZnO}+7\text{FeS}_2=4\text{ZnS}+\text{Fe}_7\text{S}_8+2\text{SO}_2$)



а

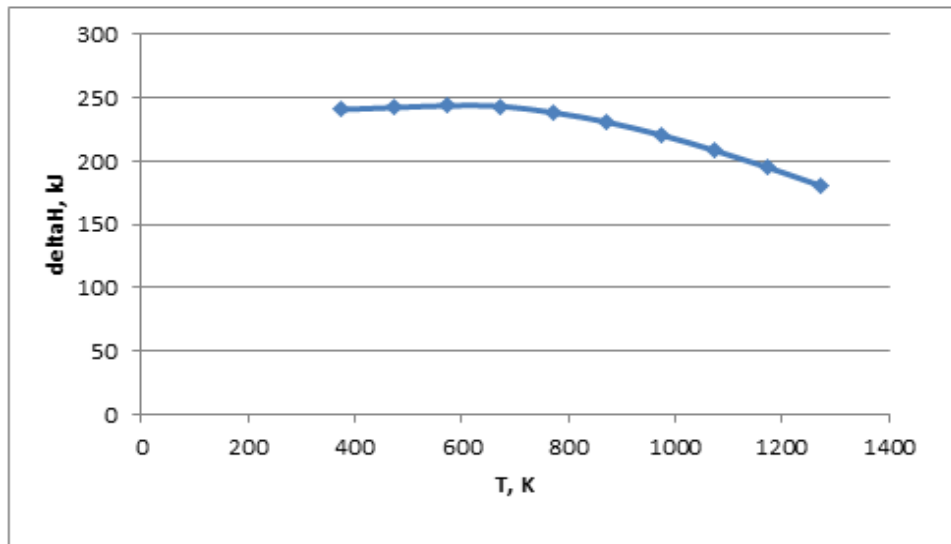


б

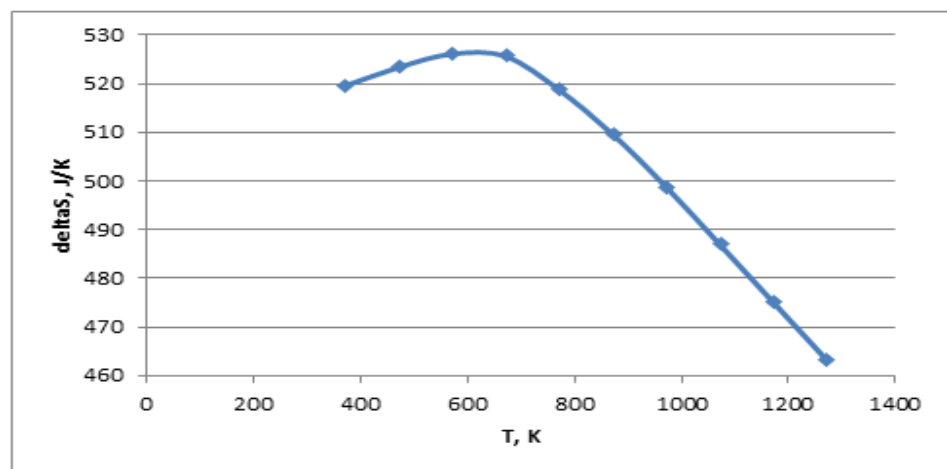


в

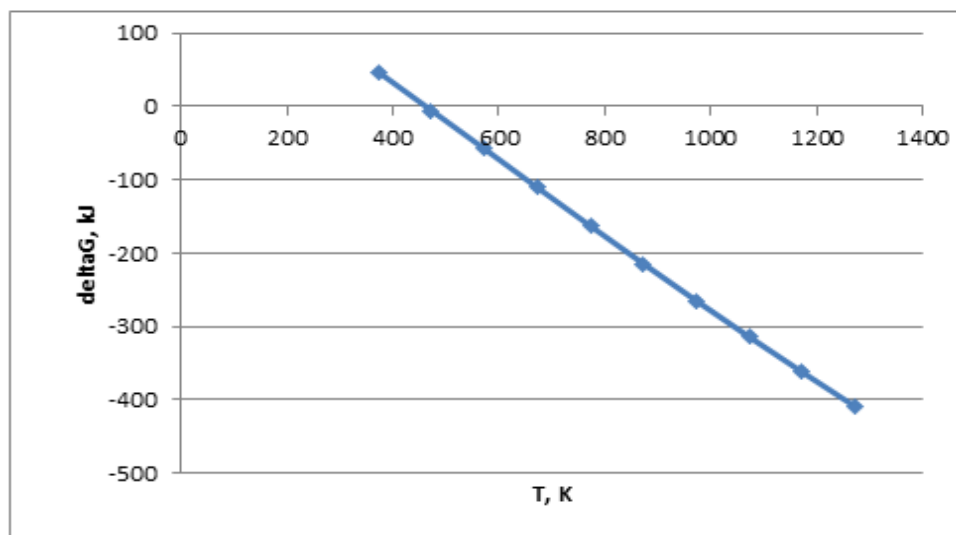
Рисунок 5 - Термодинамические характеристики основных реакций взаимодействия пирита с оксидами и карбонатами ($1,508\text{ZnO} + 2,631\text{FeS}_2 = 3\text{Fe}_{0,877\text{S}} + 1,508\text{ZnS} + 0,754\text{SO}_2$)



а

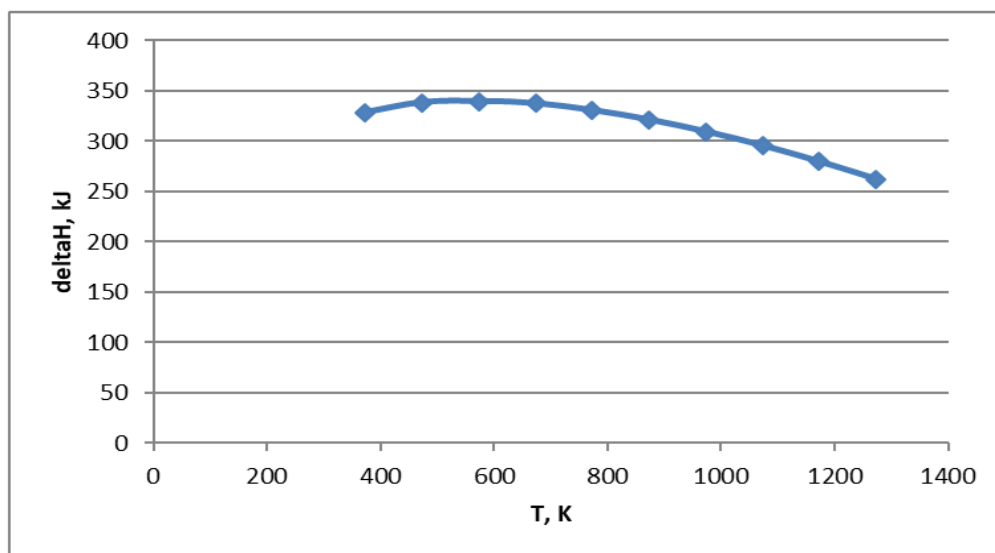


б

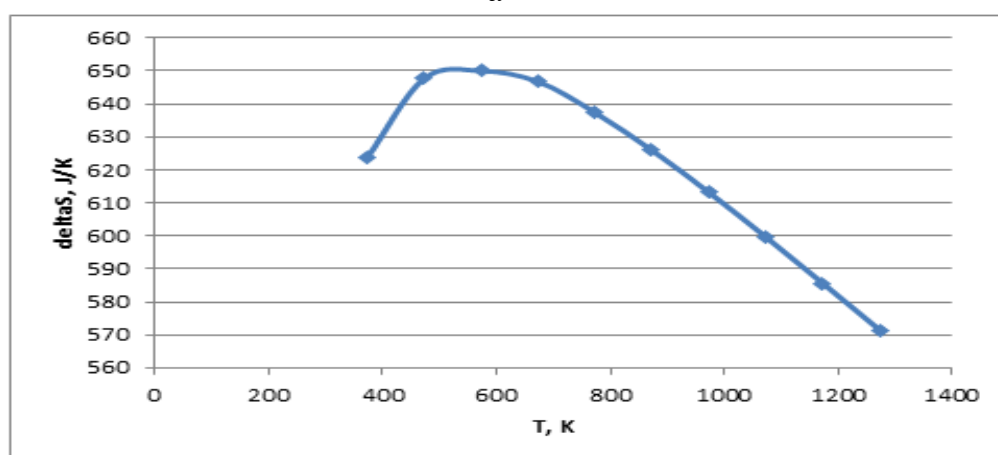


в

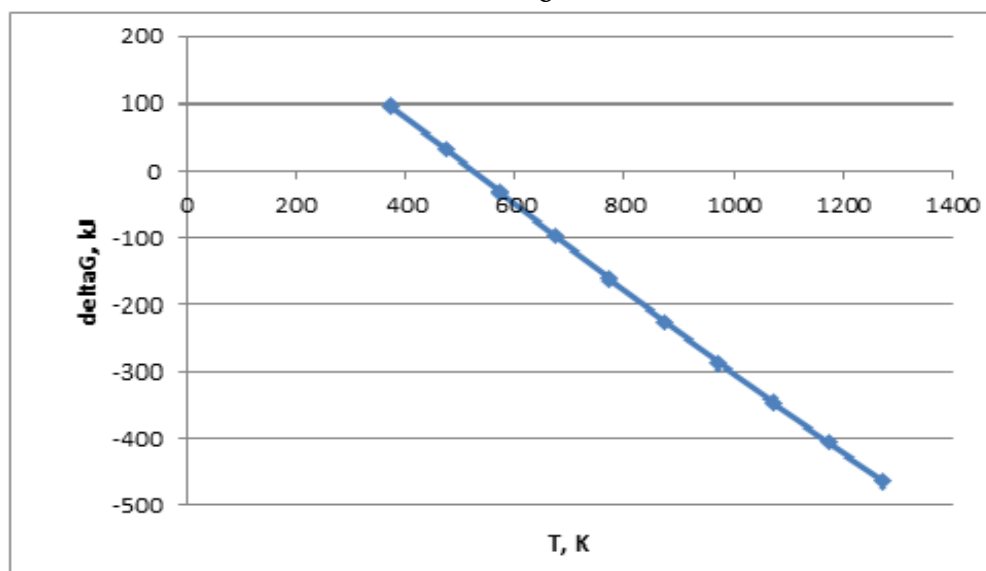
Рисунок 6 - Термодинамические характеристики основных реакций взаимодействия пирита с оксидами и карбонатами
 $(1,508\text{ZnCO}_3 + 2,631\text{FeS}_2 = 3\text{Fe}_{0,877}\text{S} + 1,508\text{ZnS} + 0,754\text{SO}_2 + 1,508\text{CO}_2)$



a

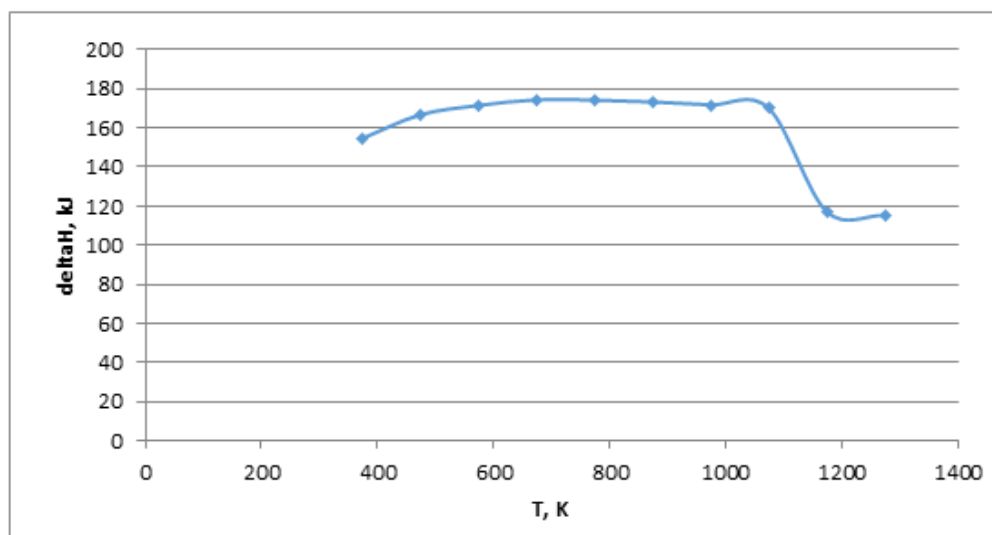


б

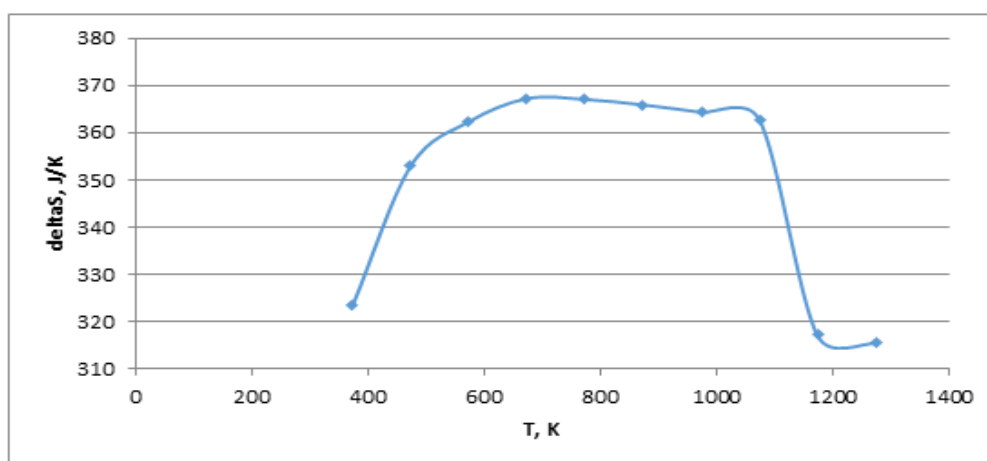


в

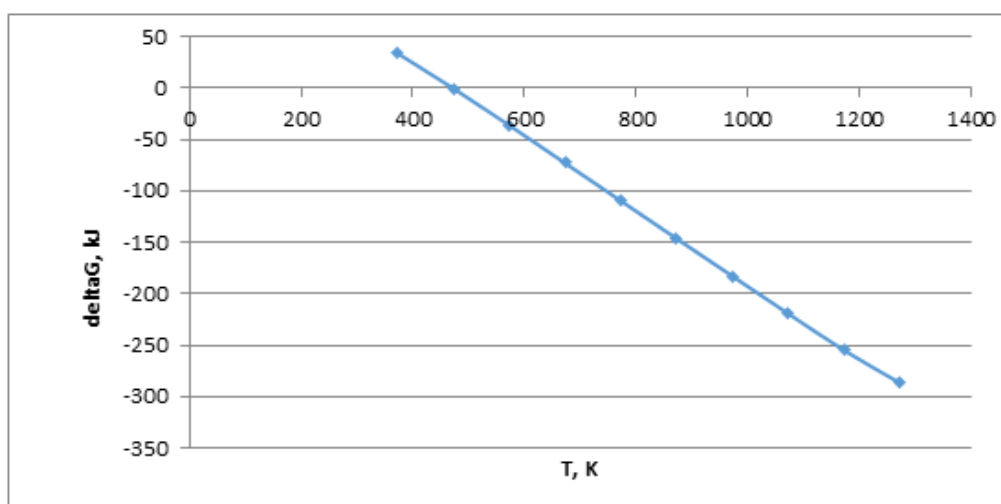
Рисунок 7 - Термодинамические характеристики основных реакций взаимодействия пирита с оксидами и карбонатами ($3\text{FeS}_2 + 2\text{PbCO}_3 = 3\text{FeS} + 2\text{PbS} + \text{SO}_2 + 2\text{CO}_2$)



а

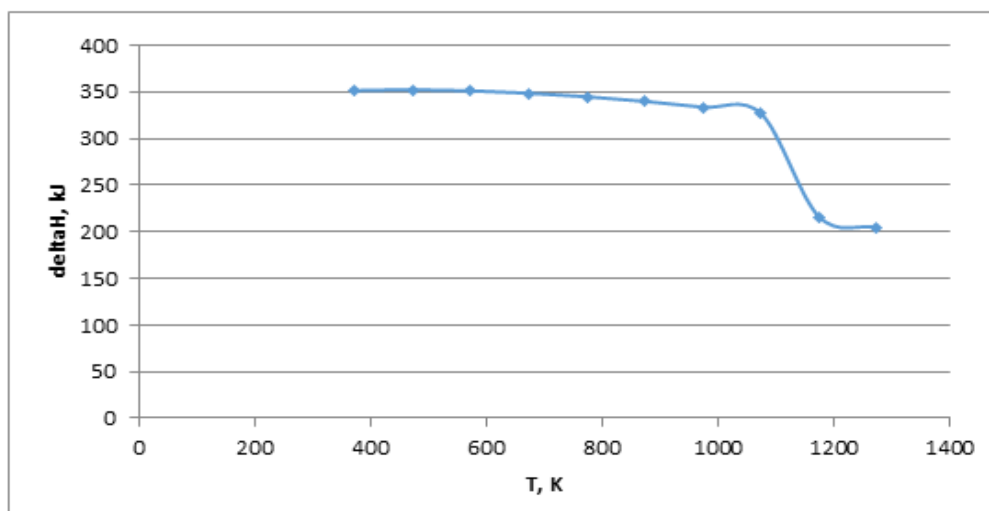


б

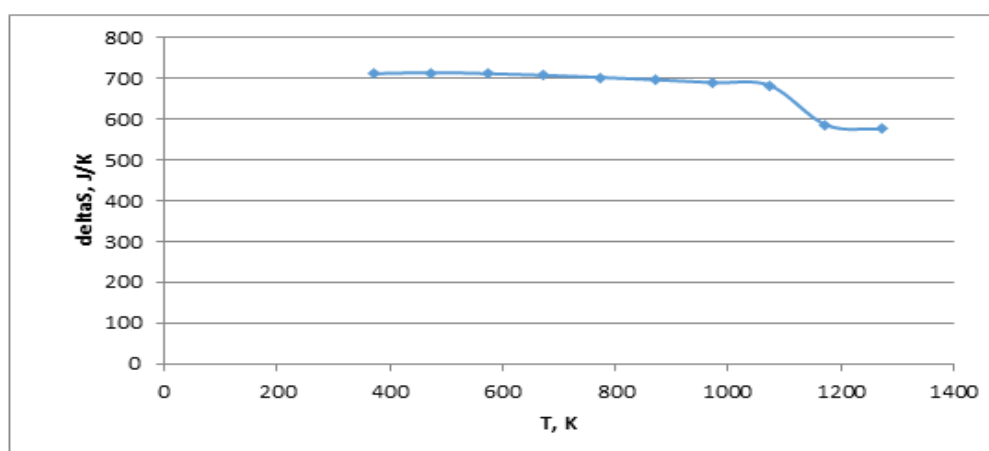


в

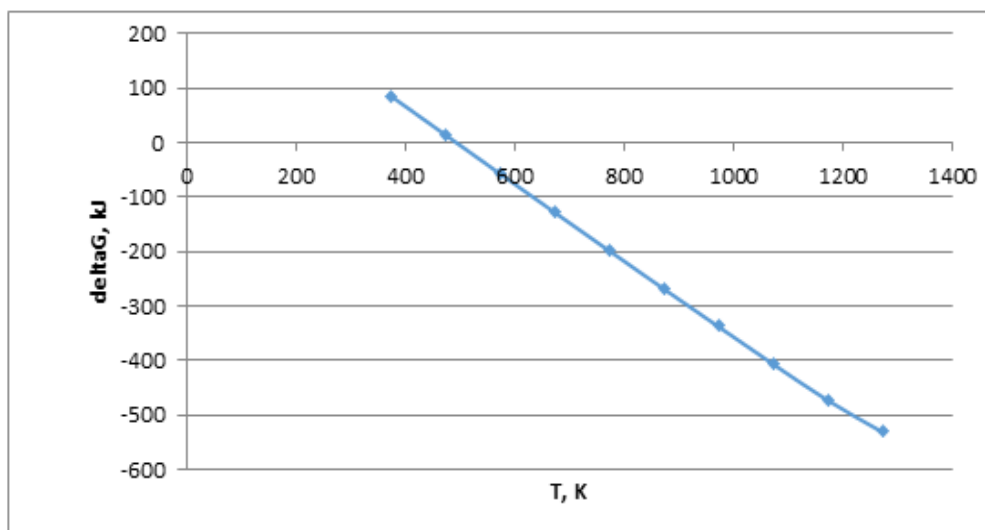
Рисунок 8 - Термодинамические характеристики основных реакций взаимодействия пирита с оксидами и карбонатами ($3\text{FeS}_2 + 2\text{PbO} = 3\text{FeS} + 2\text{PbS} + \text{SO}_2$)



а

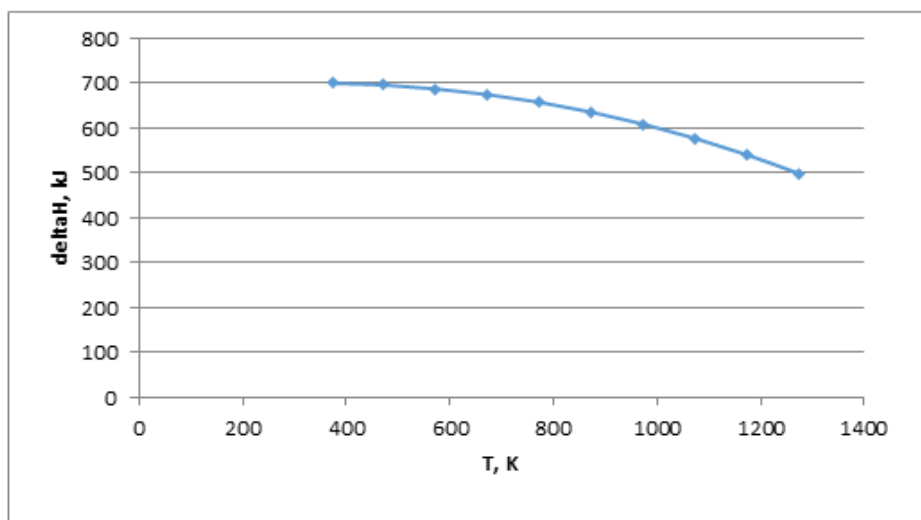


б

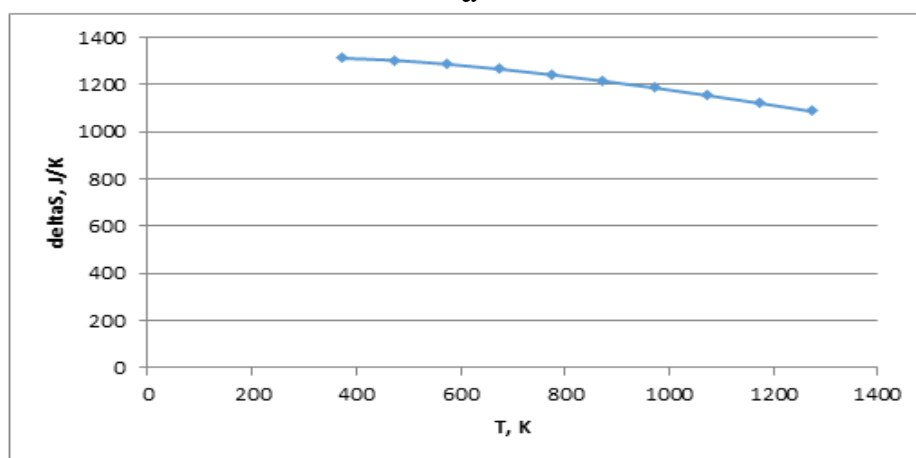


в

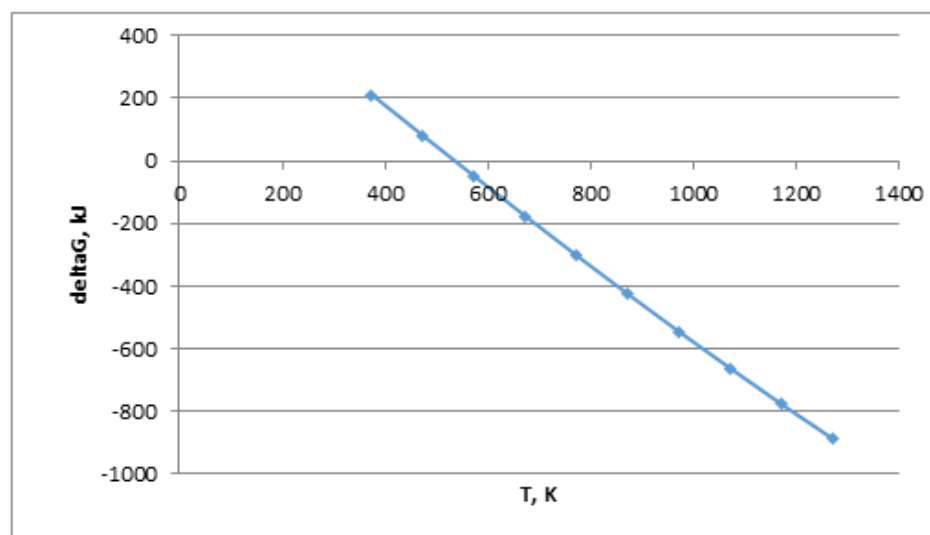
Рисунок 9 - Термодинамические характеристики основных реакций взаимодействия пирита с оксидами и карбонатами
 $(4\text{PbO} + 7\text{FeS}_2 = 4\text{PbS} + \text{Fe}_7\text{S}_8 + 2\text{SO})$



а

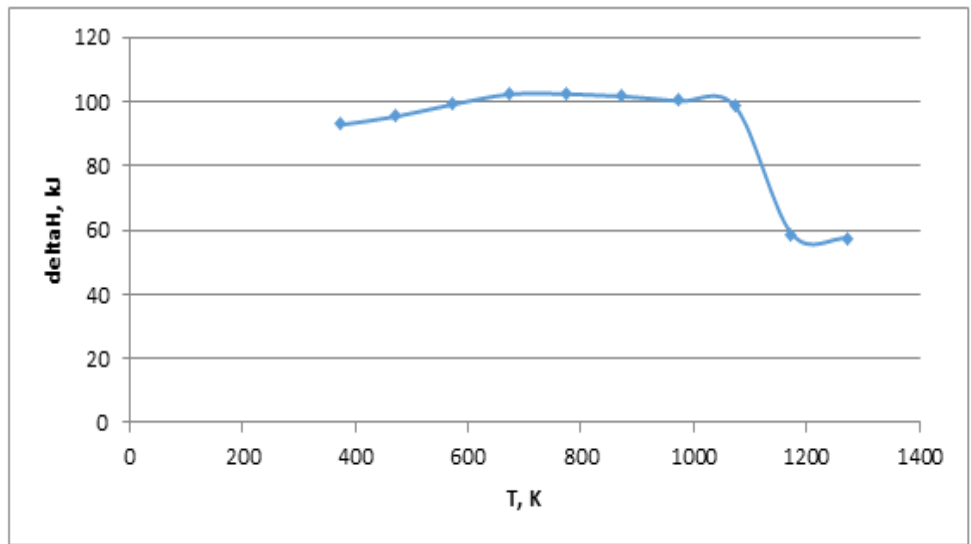


б

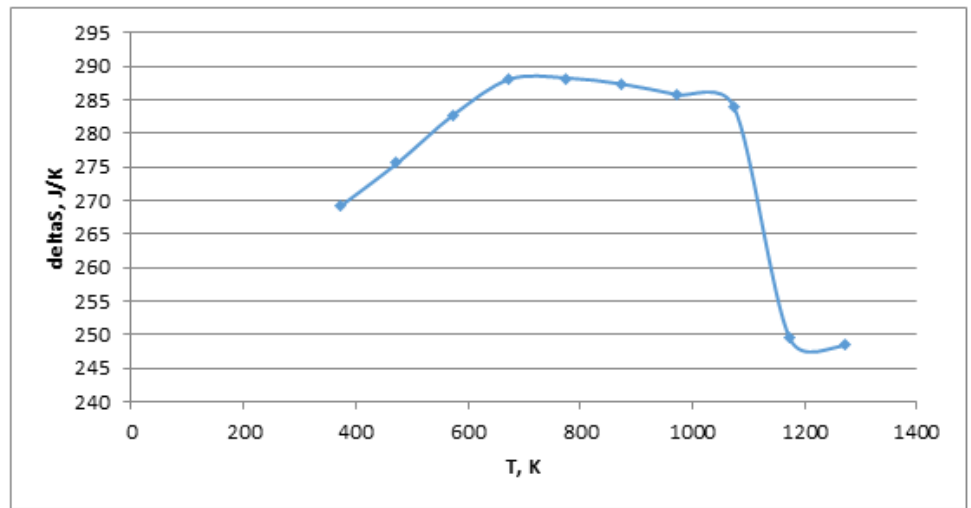


в

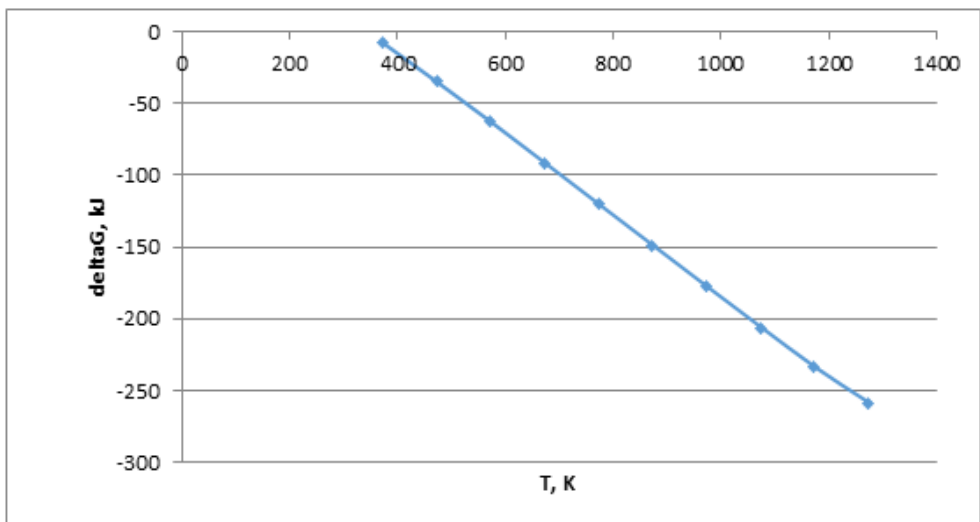
Рисунок 10 - Термодинамические характеристики основных реакций взаимодействия пирита с оксидами и карбонатами ($4\text{PbCO}_3 + 7\text{FeS}_2 = 4\text{PbS} + \text{Fe}_7\text{S}_8 + 2\text{SO}_2 + 4\text{CO}$)



а



б



в

Рисунок 11 - Термодинамические характеристики основных реакций взаимодействия пирита с оксидами и карбонатами ($1,508\text{PbO} + 2,631\text{FeS}_2 = 3\text{Fe}_{0,877}\text{S} + 1,508\text{PbS} + 0,754\text{SO}_2$)

Из результатов полученных зависимостей установлено, что при термическом воздействии на смесь пирита с оксидом цинка ($3\text{FeS}_2 + 2\text{ZnO}$) значение энтальпии и энтропии увеличивается от $380\text{ }^\circ\text{C}$ с достижением стабилизации значения от 600 до 1200 K , реакция возможного сульфидирования наступает от 673 K , при этом в оптимальных условиях обжига ΔG при 1073 K составляет $-181,313\text{ кДж}$.

В целом расчетами доказано сульфидирование оксидов и карбонатов цинка и свинца, начиная от 673 K , при этом наблюдается, что сульфидирование карбонатов свинца и цинка при температуре 1073 K , проходит при более высоких значений ΔG ($\text{ZnCO}_3 - 691,0\text{ кДж}$, $\text{PbCO}_3 - 663,4\text{ кДж}$).

2.3 Диаграмма фазовых равновесий системы Fe-S-O

В системе Fe-S-O (рисунок 3) при повышенных парциальных давлениях кислорода могут образовываться и устойчиво существовать кислородосодержащие соединения – оксиды и сульфаты железа. С повышением температуры и понижением P_{SO_2} образуются сульфиды железа различных составов. Причем с повышением происходят следующие изменения $\text{FeS}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{Fe}_{0,87}\text{S} \rightarrow \text{FeS}$.

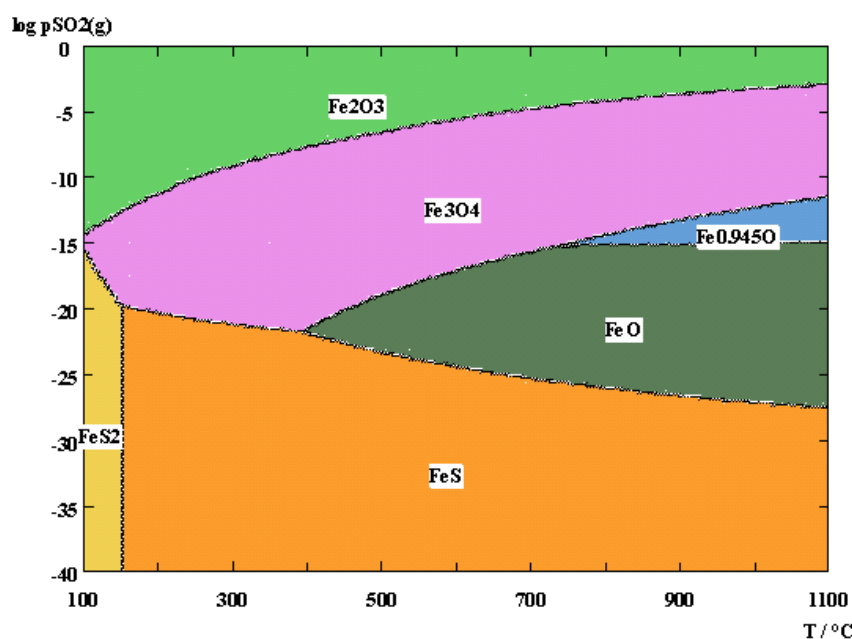


Рисунок 4 - Диаграмма фазовых равновесий системы Fe-S-O в зависимости от состава газовой фазы при 1073 K

В результате термического разложения пиритов, протекающего стадийно, продукты диссоциации содержат сульфиды железа различного состава и свойств.

Из изотермических разрезов диаграммы Fe-S-O видно, что с увеличением температуры процесса при прочих равных условиях получается менее

сернистый пирротин, а в газах возможно повышение содержания элементарной серы.

По мере роста температуры содержание железа в форме пирита уменьшается и пирит практически исчезает в продуктах при температуре 1013 К и выше.

Наиболее легко осуществимым с термодинамической точки зрения является процесс окисления пирита (таблица 2). Величина константы равновесия реакции окисления пирита до гематита имеет более высокие значения в сравнении с константой равновесия для магнетита, поэтому при наличии достаточного количества кислорода в газовой фазе данный процесс получает преимущественное развитие.

Анализ диаграммы показывает, что с уменьшением концентрации кислорода фазовый переход пирит–гематит–магнетит улучшается.

2.3.1 Фазовые превращения в системе Zn-S-O

В качестве исходных материалов для данной работы использовались пиритные концентраты Риддерской обогатительной фабрики, в качестве сульфидизатора пиритный концентрат. Однако, как было сказано выше, в составе пиритных концентратов содержится не малое количество цветных металлов в частности цинка и свинца.

Исходя из рентгенно – дифрактометрических анализов в пиритных концентратах свинец и цинк присутствуют в виде FeS_2 , PbS , $\text{ZnO} \cdot \text{ZnCO}_3$, $\text{ZnO} \cdot \text{ZnSO}_4$, ZnS_2O_3 , ZnS , ZnO , ZnCO_3 , ZnSO_4 , ZnSiO_3 , ZnFe_2O_4 , $\text{ZnSO}_3(\text{H}_2\text{O})_2$, Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , $(\text{Zn}_{0.06}\text{Fe}_{0.94})(\text{Fe}_{0.98}\text{Zn}_{1.02})\text{O}_4$, Cu_5Zn_8 , CuZn , Au_3Zn . Также при термической обработке образуются микротрещины благодаря чему вскрываются сростки минералов:



При нагревании они быстро растрескиваются (декриптируются) и, следовательно, значительно быстрее и легче обжигаются.

Также, принимая во внимание вероятность, образование элементарной серы, были выполнены для реакции с участием элементарной серы термодинамические расчеты изменения в системе Zn-S-O. Выполненные методом приведённых потенциалов термодинамические расчёты потенциалов реакций разложения окисленных соединений цинка и сульфидирования оксида цинка элементарной серой показали (таблица 4), что в системе Zn-S-O устойчивыми конденсированными фазами являются ZnS , ZnO , Zn , ZnSO_4 .

При низких температурах термодинамически более вероятно образование промежуточного сульфата цинка. При повышении температуры до 1123 К значительно возрастает как возможность прямого получения сульфида, так и образование промежуточного металлического цинка с последующим его сульфидированием.

Таблица 4 - Термодинамические характеристики основных реакций взаимодействия серы с оксидами и карбонатами

Реакция	lgKp/- ΔG ⁰ кДж при T, K			
	873	973	1073	1173
$4/3\text{ZnO} + \text{S}_2 = 4/3\text{ZnS} + 2/3\text{SO}_2$	5.79/ 96,8	4.9/ 92,4	4.2/ 80,0	3.9/ 85.9
$2\text{ZnO} + 1.5\text{S}_2 = 2\text{ZnS} + \text{SO}_2$	8.4/ 139.9	7.2/ 133.8	6.2/ 127.7	5.4/ 121.6
$2\text{ZnCO}_3 + 1.5\text{S}_2 = 2\text{ZnS} + \text{SO}_2 + 2\text{CO}_2$	17.8/ 297.2	17.2/ 320.7	16.7/ 342.9	16.2/ 363.6
$2\text{ZnSiO}_3 + 1.5\text{S}_2 = 2\text{ZnS} + 2\text{SiO}_2 + \text{SO}_2$	8.1/ 135.4	7.0/ 130.7	6.1/ 126.1	5.4/ 121.9
$\text{ZnSO}_4 + \text{S}_2 = \text{ZnS} + 2\text{SO}_2$	8.14/ 136.1	8.5/ 157.7	8.7/ 180.3	8.8/ 190.0
$\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2.5\text{S}_2 = \text{ZnS} + 5\text{SO}_2 + 6\text{H}_2$	13.9/ 233.7	18.6/ 347.3	22.4/ 460.6	25.5/ 573.5

Из приведенных расчетов можно утверждать что, сульфидирование окисленных соединений цинка элементарной серой термодинамически возможно во в интервале температур 873-1173 К.

Как и следовало ожидать, с повышением температуры, особенно при 823 К и выше, содержание пирита в концентрате снижается, что связано с его разложением $7\text{FeS}_2 = \text{Fe}_7\text{S}_8 + 3\text{S}_2$, были рассчитаны термодинамические характеристики сульфидирования соединения цинка элементарной серой. Результаты расчетов показывают, что окисленные соединения цинка могут сульфидироваться как элементарной серой, так и пиритом.

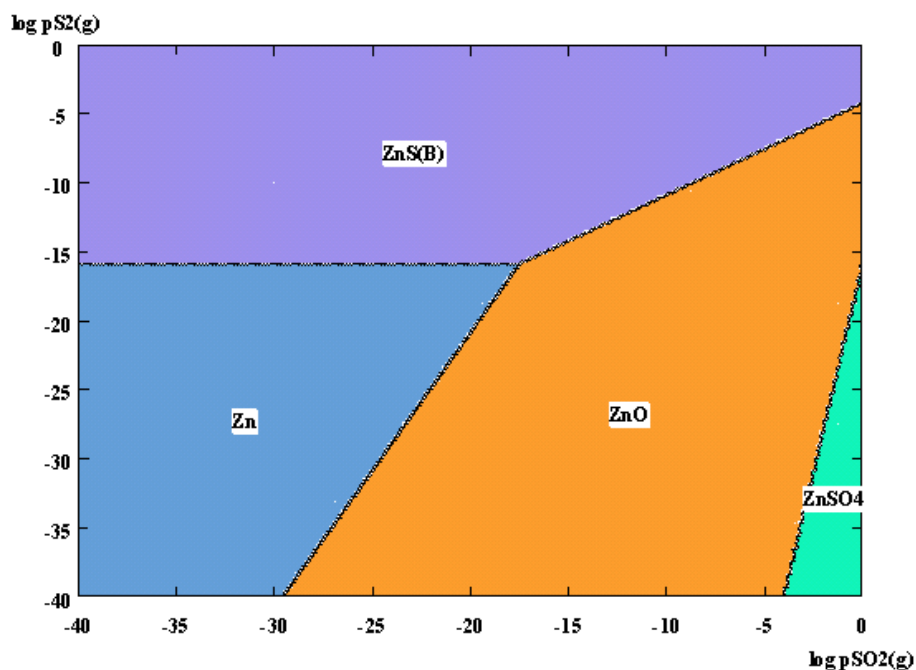


Рисунок 12 - Диаграмма фазовых равновесий системы Zn-S-O в зависимости от состава газовой фазы при 1073 К

Графический анализ в системе Zn-S-O (рисунок 12) удостоверяет вероятность сульфидирования соединений цинка в широком диапазоне температур и составов газовой фазы.

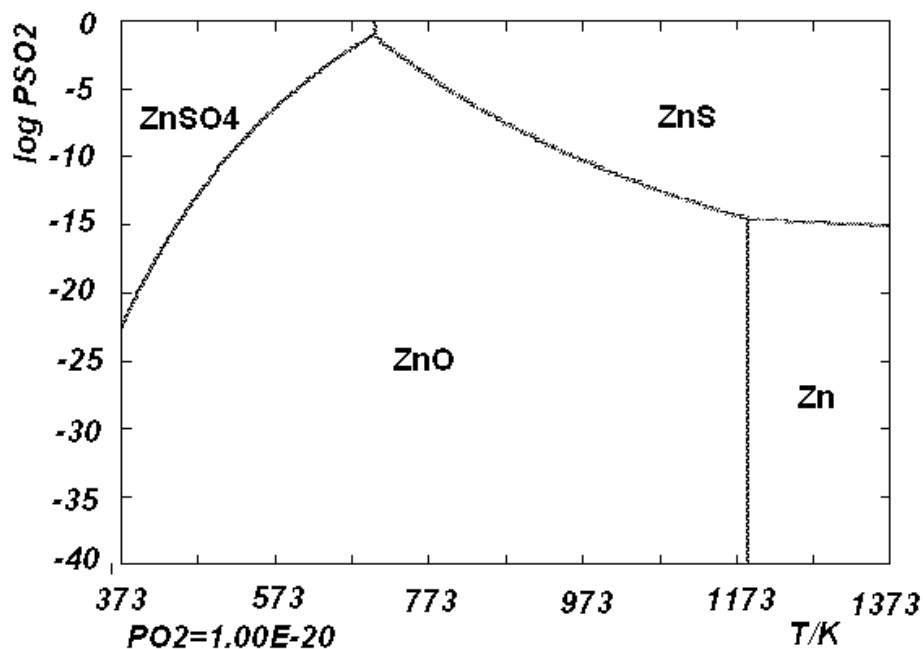


Рисунок 13 - Диаграмма фазовых равновесий системы Zn-S-O в зависимости от температуры

При низком давлении и низких температурах термодинамически более вероятно образование промежуточного сульфата цинка. При повышении температуры до 1123 К значительно возрастает возможность прямого

получения сульфида, так и образование промежуточного металлического цинка с последующим его сульфидированием.

Нами были рассчитаны термодинамические данные взаимодействия пирита с окисленными соединениями с карбонатами цинка при температурах 873 – 1173 К (таблица 4).

По полученным результатам можно утверждать, что оксиды и карбонаты цинка взаимодействуют с пиритом образуя соответствующие низшие сульфиды железа разного состава, как FeS , Fe_7S_8 и $\text{Fe}_{0,877}\text{S}$.

3 Технологические исследования

3.1 Изучение процесса сульфидирования окисленных минералов цветных металлов в присутствии пирита

3.1.1 Исходные данные

Исследовано термическое поведение смесей оксидов меди, свинца и цинка (марки «х.ч.») с пиритом.

Исходным материалом служил мономинеральный пирит (99,05 % пирита), отобранный из промышленной железо-магнетитовой руды Соколовского месторождения, содержащий 53,9 % железа и 45,15 % серы. Кристаллооптическим методом присутствия минералов цветных металлов в минерале не выявлено, поле зрения – 0,3 мм, содержание кварца – 0,85 %. Крупность исходного минерала - 0,1мм. Зерна мономинерального пирита представлены вытянутыми, реже изометрическими, остроугольными обломками крупностью от сотых долей миллиметра до 0,1-0,2 мм. Магнитная восприимчивость исходного материала анализировалась на каппаметре KLY-2 (Чехия) с чувствительностью $3 \cdot 5 \cdot 10^{-8}$ СИ, удельная магнитная восприимчивость исходного пирита = $1,8 - 2 \cdot 10^{-6}$ ед. СИ/г.

3.1.2 Методика эксперимента

На основании термодинамического анализа доказано, что область гомогенности синтезированного пирротина представляет собой непрерывный ряд соединений железа с серой; установлено, что в системе Fe-S-O возможно образование пирротинов состава от FeS до $Fe_{0,877}S$ или Fe_7S_8 ; сульфидирование оксидов и карбонатов свинца и цинка пиритом с образованием соответствующих сульфидов термодинамически вероятно при температурах выше 300 °С, пирит при этом разлагается до FeS, Fe_7S_8 или $Fe_{0,877}S$. Т.е. при сульфидировании окисленных соединений свинца и цинка возможно образование пирротина в пределах его области гомогенности.

Термогравиметрические исследования пирита. Исследования механизма термического разложения пирита при нагревании в различных средах, выполнены на дифференциальном, сканирующем, термогравиметрическом калориметре STA 409 PC/PG (NETZSCH), рисунок 1, воспроизводимость измеряемых параметров - 0,1 %.

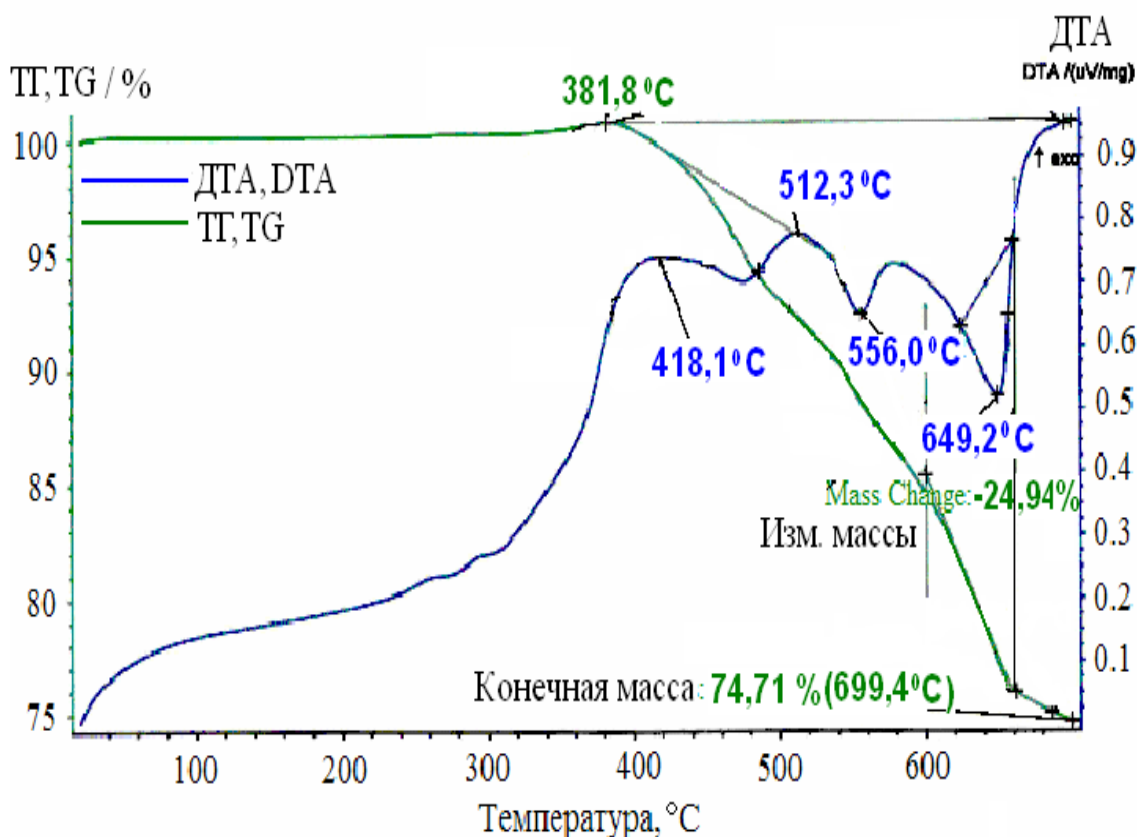


Рисунок 14 – Термогравитограмма пирита в атмосфере воздуха

Исследования показывают, что увеличение массы при 380 °С - на 0,95-1 % в атмосфере воздуха происходит за счет образования промежуточных окисульфидных комплексов или кислородсодержащих химических соединений адсорбированной поверхностью пирита кислородом. На термограммах фиксируются последовательные эндотермические эффекты (при 556 и 650 °С таблица 1), свидетельствующие о протекании процесса в 2 стадии.

В работе выполнены также исследования разложения пирита в вакууме.

В вакууме – высокотемпературный пик смещен в область более низких температур 605 °С.

Таблица 5 – Результаты термогравиметрического анализа

Атмосфера	Стадии	T, °С	Исх. навеска, мг	Потеря массы, %	ΔH , кДж/моль
Вакуум	-	605	170,75	10,18	3985
Воздух	1 стадия	556	170,50	4,10	2985
	2 стадия	650	170,50	12,45	5568

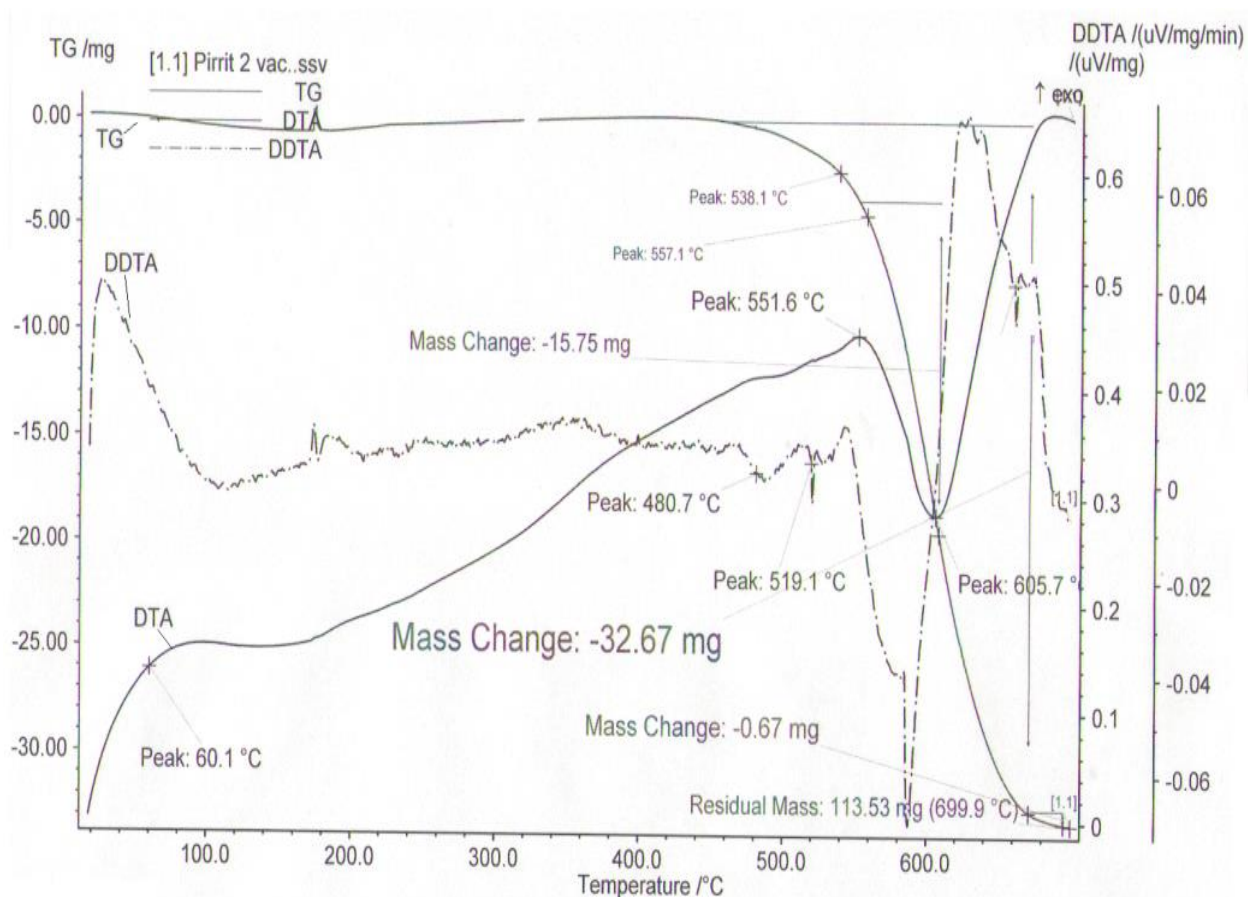


Рисунок 15 – Термогравитограмма пирита в вакууме

Величина первого эффекта зависит от содержания кислорода в газовой фазе и от крупности. В воздухе при 556 °C происходит взаимодействие первичных окисульфидов и сульфатов с пиритом, с образованием пирротинов, а при 650 °C начинается процесс разложения пирита с образованием пирротинов. В вакууме процесс происходит в одну стадию при 605 °C.

Термическое поведение окисленных минералов цветных металлов в присутствии пирита. В кварцевый тигель загружали определенную навеску пирита, затем добавляли исследуемый окисленный материал. Продукты термообработки подвергались рентгенофазовому анализу. При 973 K в течение часа происходит полная сульфидизация окисленных соединений цветных металлов, рисунок 3. В продуктах взаимодействия ферриты, металлические фазы, свободная (поверхностная) сера не образуются.

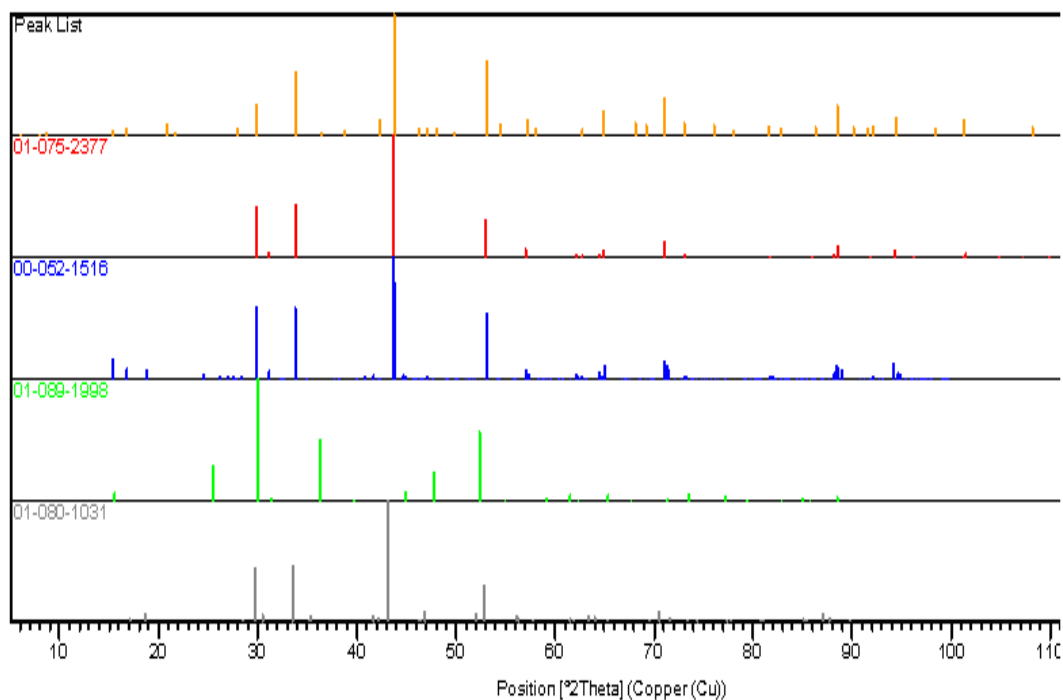


Рисунок 16 – Штрихрентгенограммы продуктов термической обработки смесей пирита с Cu_2O - PbO - ZnO

Выводы. Установлено, что при совместном обжиге окисленной руды (53,70 % двуоксида кремния; 21,50 % сумма оксидов алюминия, кальция и магния; 12,11 % трехоксида железа; 0,58 % меди; 9,98 % прочее) с пиритным концентратом (37,1–37,9 % железа; 37,9–45,1 % серы; 10,0 % двуоксида кремния; 2,4–3,1 % Al_2O_3 ; до 1,0 % меди) в интервале температур 973–1073 К и продолжительности 1,0–1,5 ч, окисленные соединения меди практически полностью сульфидируются, о чем свидетельствуют результаты рентгенограмм.

Таким образом, при установленных условиях обжига полной диссоциации пирита на ферро- и ферримагнитные пирротины и серу, окисленные минералы цветных металлов в интервале температур 673–773 К разлагаются на простые оксиды, которые, реагируя с пиритом или элементарной серой, полностью сульфидируются соответственно при 973 и 823–853 К.

3.2 Экспериментальные исследования процесса термического разложения промпродуктов в различных атмосферах

На основании полученных данных можно заключить следующее: начальная температура процесса определяется составом исходного пирита и находится на уровне 650 – 770 °С. После начала диссоциации направление процесса и состав получаемого пирротина полностью определяется температурой процесса и составом газовой фазы.

Как показано в разделе 2 при обжиге смеси пирита с оксидами и карбонатами цветных металлов происходит сульфидирование цветных металлов с образованием пирротинов. Предыдущими исследованиями сульфидирующего обжига окисленных полиметаллических руд с пиритом установлено следующее: с повышением температуры процесса от 650 до 800 °С степень сульфидирования цинка возрастает от 38 % до 60 % (при расходе пиритного концентрата 25 %) и от 58 % до 77 % (при расходе пиритного концентрата 50 %).

В процессе обогащения смешанных полиметаллических руд образуется значительное количество промпродуктов и хвостов обогащения, флотационная переработка которых неэффективна. В тоже время в пенных продуктах флотации концентрируется, кроме окисленных соединений цинка и свинца, значительное количество пирита. Нами изучалась возможность термической обработки промпродуктов флотации с сульфидированием цинка за счет пирита, содержащегося в промпродукте, состав и магнитные свойства образующегося в результате обжига пирротина.

В настоящем разделе с учетом вышеизложенного нами представлены результаты технологических исследований процесса термической обработки промпродуктов флотации с сульфидированием цинка за счет пирита, содержащегося в промпродукте, состав и магнитные свойства образующегося в результате обжига пирротина, с изучением влияния температуры, продолжительности и состава газовой фазы на процесс.

Целью испытаний являлось изучение процесса сульфидирования промпродуктов.

3.2.1 Характеристика промпродукта

В качестве исходных материалов использовались:

- промежуточный продукт флотационного обогащения свинцово-цинковой руды, состоящий из пенного продукта свинцовой перерешетки (40 %) и хвостов свинцовой флотации (60 %), содержащие, Pb – 1,86, Zn – 4,33, Fe – 34,88, S – 36,60, CaO – 3,50, SiO₂ – 14,27, Al₂O₃ – 1,52, MgO – 1,30 %, (содержание пирита в исходных пробах составляло – 71,48 %);
- пирротин, содержащий 96,5 % сульфида железа Fe_{0,855}S.

Минералогическая характеристика пирита в исходных пробах промежуточного продукта:

- 1) свободные зерна – 90 %; размер зерен от $5,0 \cdot 10^{-6}$ до $4,0 \cdot 10^{-5}$ м, преобладает $2,0 \cdot 10^{-5}$ м;
- 2) сростки со сфалеритом – 6 %; размер выделений пирита от $5,0 \cdot 10^{-6}$ до $2,0 \cdot 10^{-5}$ м, из них открытие – 5 %;
- 3) сростки с кварцем – 2 %; размер выделений пирита от $2,0 \cdot 10^{-6}$ до $4,0 \cdot 10^{-5}$ м, в основном открытые;
- 4) сростки с галенитом – около 1 %, размер выделений от $5,0 \cdot 10^{-6}$ до $2,0 \cdot 10^{-5}$ м, в основном закрытые.

3.2.2 Термическая обработка промпродукта в вакууме

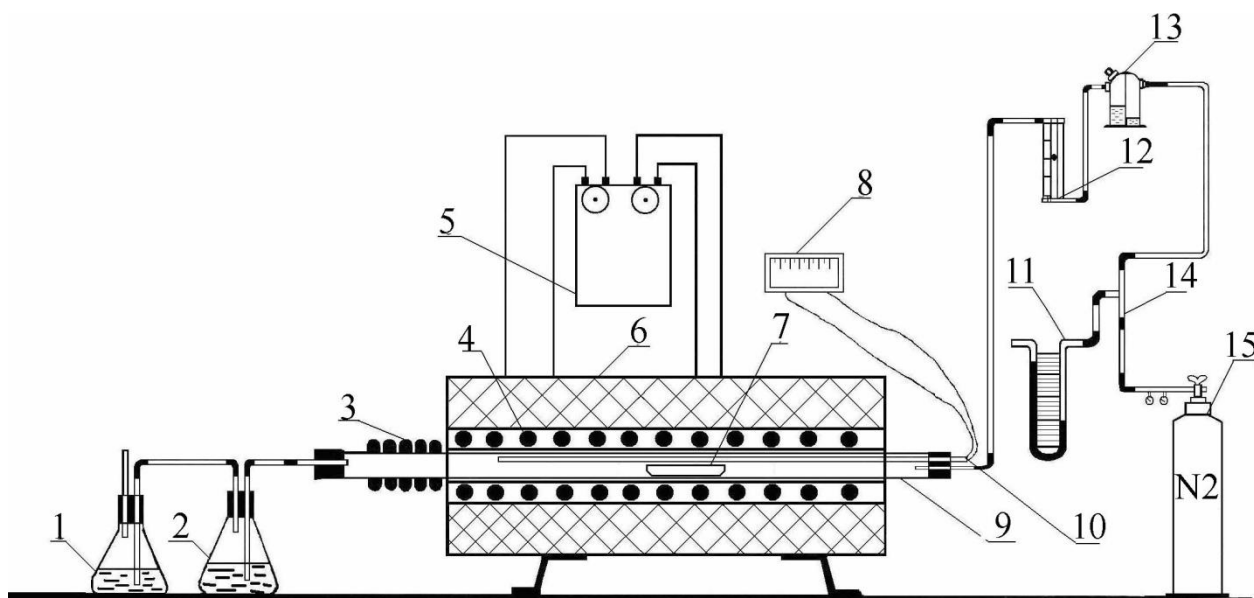
Предварительные исследования показали, что основными факторами, влияющими на скорость и полноту термической диссоциации пирита, являются условия теплообмена, т.е. температура, и продолжительность термообработки.

Крупность зерен от $1,0 \cdot 10^{-5}$ до $6,0 \cdot 10^{-4}$ м на скорость процесса влияния не оказывает. При исследованиях в неподвижном слое на скорость процесса оказывает влияние толщина слоя, поэтому в экспериментах, описанных ниже, величина навески и способ ее размещения в печи были подобраны экспериментальным путем, чтобы свести до минимума влияние этого фактора (при проведении разложения в промышленных агрегатах непрерывного действия, например, в печах КС, влияние этого фактора сказываться не будет).

Опыты проводились с навесками $10 \cdot 10^{-3}$ кг в неподвижном слое, схема установки приведена на рисунке 38. Остаточное давление во время опытов составляло 1-15 Па. Время опыта отсчитывалось после достижения заданной температуры, которая поддерживалась с точностью ± 1 °С. Результаты экспериментов представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Зависимость полноты разложения пирита в вакууме от температуры

Температура, °С	Масса огарка, кг · 10 ⁻³	Содержание в огарке, вес. %		Fe/S в огарке	% извлечения лабильной серы в газ
		Fe	S		
650	8,0	34,3	28,7	1,25	60
700	7,0	34,8	29,0	1,30	67
750	7,7	35,3	28,9	1,40	77
800	7,5	36,9	27,4	1,47	83
850	7,8	37,2	27,9	1,46	83
900	7,5	38,1	24,1	1,53	87
950	7,5	37,5	27,1	1,50	84



1 - контрольная колба; 2 – колба с раствором NaOH; 3 – конденсатор; 4 – нагреватель; 5 – регулятор напряжения; 6 – электрод плавкий; 7 – лодочка с исследуемым материалом; 8 – потенциометр; 9 – кварцевый реактор; 10 – термопара ХА; 11 – манометр; 12 – реометр; 13 – склянка Тищенко; 14 – кран трехходовой; 15 – баллон с азотом

Рисунок 17 — Схема установки для сульфидирующего пирротинизирующего обжига

После окончания опыта охлаждение пробы производилось под вакуумом. Контролировался вес пробы после разложения, содержание железа и серы в обработанном продукте.

В вакууме при продолжительности процесса разложения 30 мин удается отогнать до 84-87 % лабильной серы пирита. Повышение температуры разложения выше 800 °С не дает повышения извлечения серы в газ, кроме того при температурах выше 850 °С наблюдается укрупнение исходного продукта. Значит, повышение температуры процесса выше 900 °С нецелесообразно, т.к. не приводит к повышению извлечения серы.

Увеличение продолжительности свыше 15 минут, как видно из данных (таблица 16), не существенно влияет на степень извлечения серы в газ. Это говорит о том, что при постоянной температуре и составе газовой фазы получаются пирротины приблизительно одинакового состава, значит, и свойства этих пирротинов должны быть близкими.

Минералогические исследования проб промпродукта, полученного разложением в вакууме дали следующие результаты: при проведении процесса разложения при температуре 750 °С пирит на 75 – 80 % замещен пирротинном, образующим полуовальные извилисто-продолговатые и червеобразные выделения размером от $5,0 \cdot 10^{-6}$ до $1,0 \cdot 10^{-5}$ м, группирующиеся в агрегативные скопления (по несколько десятков штук) размером от $4,0 \cdot 10^{-5}$ до

$8,0 \cdot 10^{-5} - 1,0 \cdot 10^{-4}$ м в поперечнике. Образующиеся пирротины имеют состав $Fe_{0,892}S - Fe_{0,869}S$.

Таблица 7 – Зависимость полноты разложения пирита в вакууме от продолжительности опыта

Продолжительность, мин	Масса огарка, кг · 10^{-3}	Содержание в огарке, вес. %		Fe/S в огарке	% извлечения лабильной серы в газ
		Fe	S		
15	7,9	35,1	28,1	1,36	72,0
30	7,9	34,8	29,0	1,30	67,0
60	7,9	35,6	28,4	1,40	76,0
90	8,0	35,6	28,2	1,37	73,0
120	7,9	35,4	28,0	1,37	74,5

Сфалерит подвергается незначительным изменениям: те же остроугольные обломки его зерен, что и в исходном (не подвергнутом термической обработке) продукте; не меняется их размер и характер распределения в огарке – в агрегативных и других сложных сростках сфалерит занимает прежнее положение. Контуры границ между зернами сфалерита и полуовальными и червеобразными выделениями пирротина, заместившими пирит, остаются по-прежнему сложными, извилистыми, пилообразными, имеют характер тесного соприкосновения.

Поведение сфалерита характеризуется следующим образом:

1) свободные зерна – 49 %; из них размером от $5,0 \cdot 10^{-6}$ до $2,0 \cdot 10^{-5}$ м – 37 %, от $2,0 \cdot 10^{-5}$ до $4,0 \cdot 10^{-5}$ м – 12 %;

2) сростки с пирротином – 19 %; размер выделений сфалерита от $5,0 \cdot 10^{-6}$ до $2,0 \cdot 10^{-5}$ м, единичные зерна до $4,0 \cdot 10^{-5}$ м из них открытые – 12 %, закрытые – 7 %;

3) сростки с пирротином и галенитом – 13 %; размер сростков от $4,0 \cdot 10^{-5}$ · $8,0 \cdot 10^{-5}$ до $8,0 \cdot 10^{-5} \cdot 1,2 \cdot 10^{-4}$ м, размер сфалерита до $3,0 \cdot 10^{-5}$ м преимущественно закрытые;

4) сростки с кварцем – 12 %; размер выделений сфалерита от $7,0 \cdot 10^{-6}$ до $3,0 \cdot 10^{-5}$ м, открытые – 8 %, закрытые – 4 %;

5) сростки с пирротином и кварцем – 7 %, размер выделений сфалерита от $5,0 \cdot 10^{-5}$ до $2,0 \cdot 10^{-5}$ м, преимущественно закрытые.

Окраска зерен сфалерита становится несколько светлее, чем в исходном промпродукте, в них появляются тонкие, но довольно яркие рефлексы, а при больших увеличениях (x 950 и x 1425) в иммерсионном масле даже без структурного травления отчетливо видна внутренняя структура отдельных крупных зерен выделений сфалерита: видно, что они сложены тончайшими ($2,0 \cdot 10^{-6}$ - $5,0 \cdot 10^{-6}$ м) ксеноморфными зернами с призирующими между ними границами, которые и создают внутренние рефлексы. Очевидно, часть железа,

входящего в решетку сфалерита, выходит из кристаллической решетки при обжиге. Сульфид цинка представляет собой β -модификацию.

Таким образом, установлено, что сульфидирующий обжиг окисленной руды позволяет получать сульфиды цинка близкие по своим свойствам с сульфидами, полученным из чистых соединений, при этом образуются пирротины состава $\text{Fe}_{0,892}\text{S}$ - $\text{Fe}_{0,869}\text{S}$ с ярко выраженными магнитными свойствами. Сульфидирующий обжиг целесообразно проводить при температуре 650-700 °С, продолжительности 30 минут.

При повышении температуры термической обработки промпродукта до 950 °С характер изменения минералогического состава аналогичен. Пирит полностью замещается пирротинном, который присутствует почти исключительно в виде разобщенных полуовальных и отвалных выделений и корольков размером от $5,0 \cdot 10^{-6}$ – $8,0 \cdot 10^{-6}$ до $4,0 \cdot 10^{-5}$ м. Гематит не выявлен.

Как видно из минералогического анализа пирит практически полностью замещается пирротинном, такие результаты указывают на возможность применения к термически обработанному продукту методов обогащения. Повышение температуры термической обработки выше 900 °С приводит к некоторому укрупнению материала, к его частичной агломерации, что указывает на нецелесообразность повышения температуры процесса до такого уровня.

3.2.3 Термическая обработка промпродуктов в воздухе

Разложение проводили в неподвижном слое в кварцевых пробирках в среде газов, образующихся при разложении промпродукта, что позволяет достаточно точно регулировать расход кислорода.

Вес пробы принимали в зависимости от объема пробирки, с учетом вступления в реакцию кислорода воздуха, находящегося в замкнутом объеме реакционного пространства. Количество лабильной серы в исходной навеске превышало ее количество, теоретически способное вступить в реакцию с кислородом, находящимся в реакционном пространстве в начале эксперимента.

Результаты выполненных экспериментов показали, что за 30 минут при температуре 700-750 °С разложение пирита, входящего в состав промпродуктов, происходит на 89 – 98 % (таблица 17). Спекания продуктов при этом не происходит. Образуется пирротин состава $\text{Fe}_{0,892}\text{S}$ - $\text{Fe}_{0,869}\text{S}$, магнитная восприимчивость которых равна $1330 - 1020 \cdot 10^{-6}$ СИ/Г.

Таблица 8 – Зависимость полноты разложения пирита от температуры

Температура, °С	Содержание в огарке, %		Fe/S в огарке	% извлечения лабильной серы в газ
	Fe	S		
700	41,67	24,40	1,70	89,0
750	42,50	22,75	1,8	98,0
800	41,57	24,43	1,70	88,0
900	41,52	24,52	1,69	87,0

Минералогический анализ показывает, что замещение пирита пирротином произошло на 95-98 %, все свободные зерна замещены полностью. Обнаружено присутствие небольшого количества гематита, который замещает пирротин.

На рисунке 18 приведены результаты электронно-микроскопического анализа, представленные фотографии подтверждают результаты минералогического анализа обожженных промпродуктов.

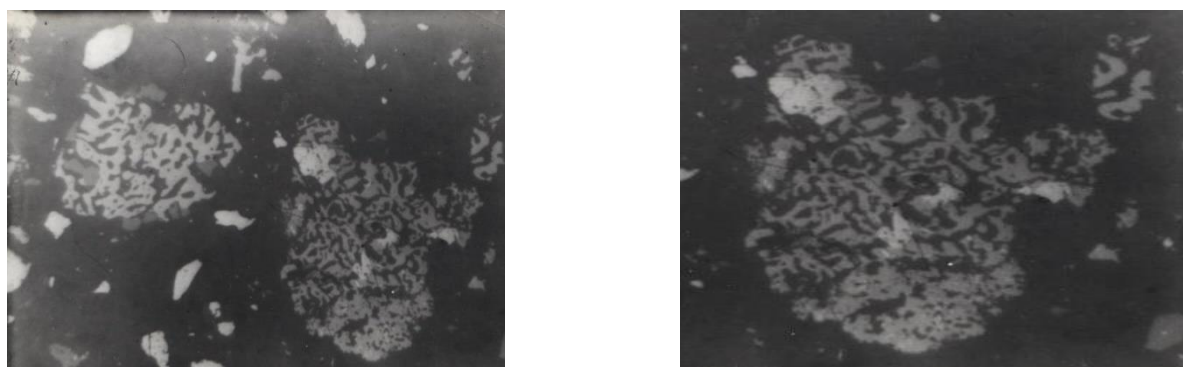


Рисунок 18 – Крупные скелетно-каркасные выделения пирротина

Из рисунка 18 видно, что в результате термического разложения не происходит заметной декрипитации частиц пирита, а он переходит в пирротин скелетно-каркасной формы.

3.3 Результаты магнитного обогащения и их анализ

Результаты магнитного обогащения показали, что пирротин хорошо отделяется от немагнитной части огарка, содержащего компоненты пустой породы и сульфиды цветных металлов. С повышением температуры в магнитный продукт извлекалось больше пирротина (таблицы 3.6 – 3.13, рисунок 3.3). Извлечение железа в магнитный продукт при увеличении продолжительности и температуры обжига увеличивается от 78 % до 98 %. Соответственно, содержание железа в немагнитной фракции снижется.

Таблица 9 – Состав магнитной фракции после магнитной сепарации огарков, полученных при обжиге пиритного концентрата при 923 К

τ, мин	Масса	Содержание								Извлечение, %			
		Fe		S		Zn		П.пор.		Fe	S	Zn	П.пор.
		Гр.	%	Гр.	%	Гр.	%	Гр.	%				
15	10,99	5,2	47,3	5,4	49,1	0,02	0,2	0,37	3,3	78,7	66,8	2,3	10,1
30	11,22	5,3	47,2	5,5	49	0,02	0,2	0,4	3,5	80,3	76,3	2,3	11,0
45	11,46	5,5	47,9	5,7	49,7	0,03	0,2	0,23	2,0	83,3	91,9	3,4	6,3
60	11,63	5,6	48,2	5,8	49,8	0,04	0,3	0,19	1,6	84,8	93,5	4,6	5,2

Таблица 10 – Состав немагнитной фракции после магнитной сепарации огарков, полученных при обжиге пиритного концентрата при 923 К

τ, мин	Масса	Содержание (923 немагнитная)								Извлечение, %			
		Fe		S		Zn		П.пор.		Fe	S	Zn	П.пор.
		Гр.	%	Гр.	%	Гр.	%	Гр.	%				
15	7,98	1,2	15,0	2,68	33,5	0,84	10,5	3,26	40,8	18,1	33,1	97,6	89,8
30	7,1	1,3	18,3	1,7	23,9	0,84	11,8	3,23	45,4	19,6	23,6	97,6	88,9
45	5,83	1,1	18,8	0,5	8,5	0,83	14,2	3,4	58,3	16,6	8,0	96,5	93,6
60	5,66	1	17,6	0,4	7,0	0,82	14,4	3,44	60,7	17,6	6,4	95,3	94,7

Таблица 11 - Состав магнитной фракции после магнитной сепарации огарков, полученных при обжиге пиритного концентрата при 973 К

τ, мин	Масса	Содержание (973 магнитная)								Извлечение, %			
		Fe		S		Zn		П.пор.		Fe	S	Zn	П.пор.
		Гр.	%	Гр.	%	Гр.	%	Гр.	%				
15	10,37	4,9	47,2	5,2	50,1	0,02	0,1	0,25	2,4	74,2	68,4	2,3	6,8
30	11,09	5,2	46,8	5,6	50,4	0,02	0,2	0,27	2,4	78,7	77,7	2,3	7,4
45	11,95	5,6	46,8	6	50,2	0,03	0,3	0,32	2,6	84,8	86,9	3,4	8,8
60	12,53	5,9	47	6,2	49,4	0,03	0,2	0,4	3,1	89,3	95,3	3,4	11

Таблица 12 - Состав немагнитной фракции после магнитной сепарации огарков, полученных при обжиге пиритного концентрата при 973 К

τ, мин	Масса	Содержание (973 немагнитная)								Извлечение, %			
		Fe		S		Zn		П.пор.		Fe	S	Zn	П.пор.
		Гр.	%	Гр.	%	Гр.	%	Гр.	%				
15	8,32	1,7	20,4	2,4	28,8	0,84	10,0	3,38	40,1	25,7	35,5	97,6	93,1
30	7,2	1,4	19,4	1,6	22,2	0,84	11,6	3,36	46,6	21,2	22,2	97,6	92,5
45	6,04	1	16,5	0,9	14,9	0,83	13,7	3,31	54,8	15,1	13,0	96,5	91,1
60	5,16	0,7	13,5	0,3	5,8	0,83	16,0	3,23	62,5	10,6	4,6	96,5	88,9

Таблица 13 - Состав магнитной фракции после магнитной сепарации огарков, полученных при обжиге пиритного концентрата при 1023 К

τ, мин	Масса	Содержание (1023 магнитная)								Извлечение, %			
		Fe		S		Zn		П.пор.		Fe	S	Zn	П.пор.
		Гр.	%	Гр.	%	Гр.	%	Гр.	%				
15	6,2	3,5	56,4	2,3	37,0	0,03	0,4	0,37	5,9	53,0	31,9	3,4	0,1
30	8,02	4,6	57,3	3,1	38,6	0,02	0,2	0,3	3,7	69,6	48,4	2,3	8,2
45	9,9	6,2	62,6	4,3	43,4	0,02	0,2	0,3	3,0	93,9	74,1	2,3	8,2
60	11,5	5,7	49,5	4,8	41,7	0,01	0,1	0,3	2,6	86,3	79,6	1,1	8,2

Таблица 14 - Состав немагнитной фракции после магнитной сепарации огарков, полученных при обжиге пиритного концентрата при 1023 К

τ, мин	Масса	Содержание (1023 немагнитная)								Извлечение, %			
		Fe		S		Zn		П.пор.		Fe	S	Zn	П.пор.
		Гр.	%	Гр.	%	Гр.	%	Гр.	%				
15	12,4	3,1	25,0	4,9	39,5	0,81	6,5	3,26	26,2	43,6	63	96	94,1
30	9,42	2,0	16,1	3,3	35,0	0,82	8,7	3,33	35,3	42,7	61,4	98	96,3
45	5,82	0,4	6,8	1,5	25,7	0,82	14,0	3,33	57,2	37,4	56,6	98	97
60	4,9	0,9	18,3	0,6	12,2	0,83	16,9	3,33	67,9	45,3	58,3	99	97,4

Таблица 15 - Состав магнитной фракции после магнитной сепарации огарков, полученных при обжиге пиритного концентрата при 1073 К

τ, мин	Масса	Содержание (1073 магнитная)								Извлечение, %			
		Fe		S		Zn		П.пор.		Fe	S	Zn	П.пор.
		Гр.	%	Гр.	%	Гр.	%	Гр.	%				
15	6,57	3,7	56,3	2,5	38	0,02	0,4	0,35	5,3	56,0	34,2	2,3	9,6
30	8,32	4,8	57,6	3,3	39,6	0,02	0,2	0,2	2,4	72,7	54,0	2,3	5,5
45	10,66	5,8	54,4	4,6	43,1	0,01	0,1	0,25	2,3	87,8	82,1	1,1	6,8
60	11,44	6,3	55	4,9	42,8	0,01	0,1	0,23	2	95,4	92,4	1,1	6,3

Таблица 16 - Состав немагнитной фракции после магнитной сепарации огарков, полученных при обжиге пиритного концентрата при 1073 К

τ, мин	Масса	Содержание (1073 немагнитная)								Извлечение, %			
		Fe		S		Zn		П.пор.		Fe	S	Zn	П.пор.
		Гр.	%	Гр.	%	Гр.	%	Гр.	%				
15	11,79	2,9	24,5	4,8	40,7	0,81	6,8	3,28	27,8	43,9	65,7	94,1	90,3
30	8,85	1,8	20,3	2,8	31,6	0,82	9,2	3,43	38,7	27,2	45,9	95,3	94,4
45	6	0,8	13,3	1	16,6	0,82	13,6	3,38	56,3	12,1	17,8	95,3	93,1
60	4,93	0,3	6,0	0,4	8,1	0,83	16,8	3,4	68,9	4,5	7,5	96,5	93,6

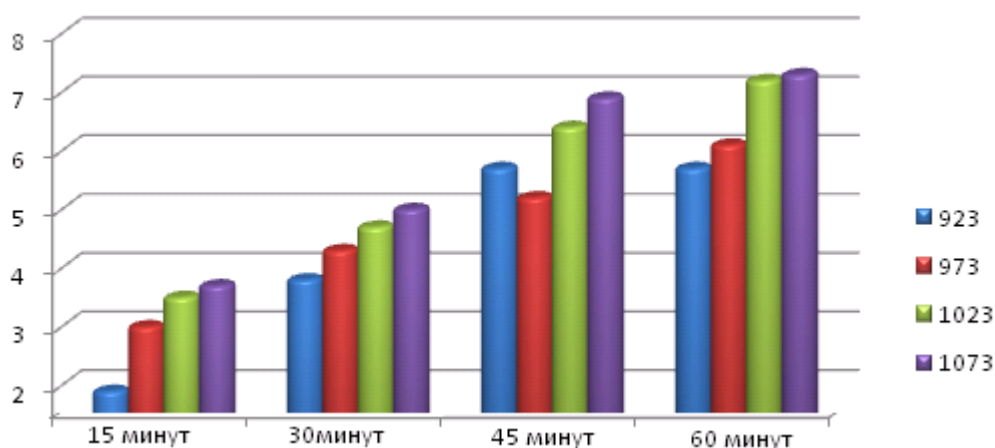


Рисунок 19 - Содержание железа в магнитной фракции

Содержание серы в магнитной фракции при температурах 923 – 973 К находятся на уровне 49-50 %, а при температурах 1023-1073 К 39-42 %. Это свидетельствует о том что при увеличении температуры образуются менее сернистые пирротины.

Содержание серы в немагнитной фракции при увеличении температуры продолжительности обжига уменьшается от 34 до 6 – 7 %.

Извлечение пустой породы в магнитный продукт составляет от 3 до 6 %.

Содержание цинка в немагнитной фракции по мере разложения пирита увеличивается от 10 до 16 %, а извлечение цинка в немагнитный продукт до 97-98 %. За счет разрушения сростков происходит увеличение флотационно способного сульфида цинка.

Таким образом, при магнитной сепарации удается сконцентрировать железо в виде пирротна в магнитной фракции (извлечение железа в магнитную фракцию до 98%), а цинк – в немагнитную фракцию (извлечение цинка в немагнитную фракцию до 98 %).

Полученный немагнитный продукт подвергался флотации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что при совместном обжиге окисленной руды (53,70 % двуокси кремния: 21,50 % сумма оксидов алюминия, кальция и магния; 12,11 % трехокси железа; 0,58 % меди; 9,98 % прочее) с пиритным концентратом (37,1–37,9 % железа; 37,9-45,1 % серы; 10,0 % двуоксида кремния; 2,4–3,1 % Al_2O_3 ; до 1,0 % меди) в интервале температур 973-1073 К и продолжительности 1,0-1,5 ч, окисленные соединения меди практически полностью сульфидируются, о чем свидетельствуют результаты рентгенограмм.

Таким образом, при установленных условиях обжига полной диссоциации пирита на ферро- и ферритмагнитные пирротины и серу, окисленные минералы цветных металлов в интервале температур 673-773 К разлагаются на простые оксиды, которые, реагируя с пиритом или элементарной серой, полностью сульфидируются соответственно при 973 и 823-853 К.

При термической обработке пиритного концентрата, образующиеся пирротины в зависимости от условий обжига и состава имеют различную магнитную восприимчивость, изменяющуюся в пределах от 10^{-2} до 2,0 ед. СИ. Пирротины с такой высокой магнитной восприимчивостью можно подвергать магнитному обогащению. Флотуемость образующиеся при разложении пирита пирротинов не высокое что обусловлено их не высоким дзета-потенциалом.

Механизм процесса термической обработки промпродуктов установлен следующий: процесс идет с высокими показателями по отгонке лабильной серы при температуре 700 – 750 °С, оптимальная продолжительность 30 мин в вакууме и в атмосфере газов, получающихся при разложении промпродукта, при этом диссоциация пирита по мере роста температуры переходит из диффузионной области, контролируемой в основном внешней диффузией, в кинетическую.

Результаты магнитного обогащения показали, что пирротин хорошо отделяется от немагнитной части огарка, содержащего пустые породы и сульфиды цветных металлов. С повышением температуры в магнитный продукт извлекался больше пирротина. Соответственно, в немагнитной фракции наблюдается снижение содержания пирротина по сравнению с исходным составом, также заметно некоторое обогащение цинка, что связано как с удалением железа, так и с переходом цинка из пиритного концентрата за счет разрушения сростков.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Абишев Д.Н., Пашинкин А.С. Магнитные сульфиды железа. – Алма-Ата: Наука, 1981. – С. 310.
- 2 Абишев Д.Н., Балтынова Н.З. Термомагнитное обогащение пиритсодержащего сырья. – Алма-Ата: Наука, 1986. – С. 163.
- 3 Metallurgia XXI века – шаг в будущее //Тезисы докл. Междунар. науч. конф. – Красноярск, 1998. – 415 с.
- 4 Научные основы и прогрессивные технологии переработки труднообогатимых руд и техногенного сырья благородных металлов (Плаксинские чтения) //Тр. Междунар. совещ. – Екатеринбург: Изд-во АМБ, 2001. – 155 с.
- 5 Такежанов С.Т., Ерофеев И.Е. Концепция «Комплекс» технико-технологического развития цветной металлургии Казахстана. – Алматы: Издательский дом Кітап, 2001.
- 6 Переработка пиритных концентратов: Книжная, журнальная и патентная литература за 1995-2007 гг. – М.: ЦНИИЭИЦветмет, 2007. - 55 с.
- 7 Проблемы комплексного освоения рудных и нерудных месторождений Восточно-Казахстанского региона //Материалы I Междунар. науч.-техн. конф. – Усть-Каменогорск, 2001. – 421 с.
- 8 Lukanov V.A. Treatment of pyrite concentrates. //XXIII International Mineral Processing Congress. Istanbul, Turkey. 2006. – Vol. 2. – P. 1360-1366.
- 9 ОАО «Черметинформация» // Бюллетень «Черная металлургия».- 2005. - № 10.
- 10 Докучаев П.Н. и др. Комплексное использование сульфидно-магнетитовых руд. //Комплексное использование металлургического сырья и отходов в черной металлургии. – М., 1984. – С. 4-5.
- 11 Journal of Metals. - № 245, 235, 302, 358, 459, 534. – 1992 – 2007.
- 12 Цымбулов Л.Б., Князев М.В., Рябко А.Г. Технология непрерывного конвертирования маложелезистых медных концентратов и богатых медных штейнов на черновую медь в двухзонной печи Ванюкова. // Труды второй международной научно-практической конференции, Горное дело и металлургия в Казахстане. Состояние и перспективы. – Алматы, 2006. -том 2.- С. 168-171.
- 13 Цефт А.Л. Состояние и задачи научных исследований в области комплексного использования руд цветных металлов Казахстана //Избранные труды . – 1976. – Т.1. – С. 9-19.
- 14 Ванюков А.В., Уткин Н.И. Комплексная переработка медного и никелевого сырья // - Металлургия. - Челябинск, 1998. – 432 с.
- 15 Ушаков К.И., Фельман Р.И., Садыков В.И. Шахтная плавка сульфидного сырья. – М., 1981. – 152 с.
- 16 Патент 3306708 США, МКИ С 22 В 16/00Способ получения элементной серы из пирита или пиритного концентрата:.
- 17 Цымбулов Л.Б., Князев М.В., Рябко А.Г. Технология непрерывного конвертирования маложелезистых медных концентратов и богатых медных

штейнов на черновую медь в двухзонной печи Ванюкова. // Труды второй международной научно-практической конференции, Горное дело и металлургия в Казахстане. Состояние и перспективы. – Алматы, 2006. -том 2.- С. 168-171.

18 K. Draiger, I. Gerlach. Zur kinetic der dizerkten laugung sulfidicher erge, //Ergemetal. – 1982, 35. - № 12. – P. 609-611.

19 Mc. Namara I. N. Et al. A Hydrometallurgical Process for the Extraction of Copper// Paper presented at 107-th annual meeting of AIME. – 1987. – P. 32.

20 Vijsolyi A. Copper and Elemental Sulphur from Chalcopyrite by Pressure Leaching. //J. Metals . – 1980. - № 4. – 19. - P. 52-59.

21 Bonan M. Electro oxidation of chalcopyrites, //Rev. Ind. Mineral, Mineralurgie. – 1977. - April. – P. 40-52.

22 А.С. 988889 (СССР), МКИ³ С 22 В 3/00, С 22 В 23/04. Серова Н.В. и др. Способ окислительного автоклавного выщелачивания сульфидных полиметаллических железосодержащих материалов:.

23 Сажин Е.Н., Сушков К.В., Луганов В.А. Исследование условий электрохимического разложения медно-свинцовой шпейзы. //Металлургия и обогащение. – Алма-Ата, 1975. – Вып. 10. – С. 78-83.

24 Johnson T., Bulk J. The Electrometallurgy of sulfides.- London: Oxford Press, 2003. – № 4. – P. 56-60.

25 Johnson T., Bulk J. The Electrometallurgy of sulfides.- London: Oxford Press, 2003. – № 4. – P. 56-60.

26 Habashi F. The recovery of elemental sulfur from sulfide ores. //Montana: Buzeanof Mines Grol Bull, 1976. - № 57. – 28 p.

27 Ермилов В.В. Солянокислый метод переработки медносвинцовых концентратов, //Вестник АН КазССР. – Алма-Ата, 1976. – С. 53-59.

28 Swinkels A. The Sherrit – Cominco Copper Process, //CIM Bul. – 1998. – 71(790). - P. 105-139.

29 Mining J. – USA: 2004. – Vol. 65, № 12.

30 Mining J. – USA: 2006. – Vol. 30, № 9.

31 Камалов М.Р. Роль микроорганизмов в выщелачивании металлов из руд Казахстана. – Алматы: Гылым, 1990.

32 Tomas Vargas, Angel Sanhueza, Blanca Escobar. Catalysis in pyrite dissolution. - Santiago Chile, 1993.- P. 550.

33 Справочник сернокислотчика. – 2-е. изд.- М., 1971. – 74 с.

34 Qneman P., Brackken E.H. and Kelly D. High grade ore at Copper Cliff. Ontario, //J. Metals. – 1980.– P. 527-532.

35 Серебрянникова Э.Я. Обжиг сульфидных материалов в кипящем слое. – М.: 1982. – 111 с.

36 Серебрянникова Э.Я. и др. Высокотемпературный обжиг флотационного пиритного сырья в кипящем слое. – М.: Химическая промышленность, 1980. – № 10. – С. 606-608.

37 Предварительный патент № (19) KZ (13) А(11) 16457 (51) С22В 1/02Способ переработки сульфидного сырья.

38 Патент 1.176.190. Великобритания, МКИ С 21 В 1/10. Способ обжига мелкозернистого сульфидного материала в печах кипящего слоя.

39 Патент 3.589.806. США, кл. 23-224, МКИ С 22 В 1/10, СО В 17/06. Обжиг пирита.

40 Патент 3.172.755. США, МКИ С 22 В 1/10. Способ обработки пиритных руд с примесями мышьяка и свинца.

Приложение А

**ИННОВАЦИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯЛАР - ҚР ЭКОНОМИКАСЫНЫҢ КЕН-БАЙЫТУ
ЖӘНЕ МҰНАЙ-ГАЗ СЕКТОРЛАРЫНЫҢ НЕГІЗГІ ЖӘНЕ ҚОЛДАНБАЛЫ
МІСЕЛЕЛЕРІН ТАБЫСТЫ ШЕШУДІҢ КІЛТІ**

СӘТБАЕВ ОҚУЛАРЫНЫҢ

ЕҢБЕКТЕРІ

I Том

ТРУДЫ

САТПАЕВСКИХ ЧТЕНИЙ

**ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ – КЛЮЧ К УСПЕШНОМУ РЕШЕНИЮ
ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ И ПРИКЛАДНЫХ ЗАДАЧ В РУДНОМ И НЕФТЕГАЗОВОМ
СЕКТОРАХ ЭКОНОМИКИ РК**

Том I

PROCEEDINGS

SATPAYEV'S READINGS

**INNOVATIVE TECHNOLOGIES ARE THE KEY TO SUCCESSFUL SOLVING
FUNDAMENTAL AND APPLIED PROBLEMS IN THE ORE AND OIL AND GAS
SECTORS OF THE ECONOMY OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN**

I volume

Алматы 2019 Almaty

Кожобеков Р.Р

*Научный руководитель - Т.А. Чепуштанова заведующий кафедрой МПТУТСМ, доктор PhD,
ассоциированный профессор,
Satbayev University, Казахстан, г. Алматы
tanya2305@list.ru*

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА СУЛЬФИДИРОВАНИЯ ОКИСЛЕННЫХ МИНЕРАЛОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРИСУТСТВИИ ПИРИТА

Аннотация. Установлено, что при совместном обжиге окисленной руды с пиритным концентратом в интервале температур 973-1073 К и продолжительности 1,0-1,5 ч, окисленные соединения меди практически полностью сульфидируются, о чем свидетельствуют результаты рентгенограмм. В оптимальных условиях полной диссоциации пирита на ферримагнитные пирротины и серу окисленные минералы цветных металлов в интервале температур 673-773 К разлагаются на простые оксиды, которые, реагируя с пиритом или элементарной серой, полностью сульфидируются соответственно при 973 и 823-853 К.

Ключевые слова: сульфидирующий обжиг, термическая обработка, окисленные соединения цветных металлов, пирит.

Стремительно увеличивающиеся потребности экономики в цветных металлах, ограниченность запасов сульфидных руд требуют разработки новых подходов в технологиях обогащения сульфидно-окисленных руд и окисленных руд, которые широко распространены и представляют собой значительную сырьевую базу получения меди, свинца, цинка и других цветных металлов. Трудность обогащения этих минералов, по сравнению с сульфидными, обусловлена высокой гидрофильностью поверхности окисленных минералов и как следствие, низкой флотационной активностью [1-2].

Для большинства серосодержащих месторождений цветных и редких металлов кроме сульфидных форм минералообразования характерно присутствие окисленных и смешанных зон, которые отличаются малым содержанием ценных компонентов и трудной обогатимостью, в связи, с чем служат источником накопления забалансовых руд. Наиболее распространенными окисленными минералами цветных металлов являются гидрооксиды, карбонаты, сульфаты и силикаты, диссоциирующие в интервале температур 573-873 К с образованием оксидов. По литературным данным при совместном нагревании окисленных минералов с пиритом или элементарной серой при 973-1173 К происходит в основном их сульфидирование. Отмечается также присутствие в огарке ферритов, металлических фаз и оксидов железа [3-6].

Целью исследований стало изучение термического поведения смесей оксидов цветных металлов с пиритом.

Исходные данные.

Исследовано термическое поведение смесей оксидов меди, свинца и цинка (марки «х.ч.») с пиритом.

Исходным материалом служил мономинеральный пирит (99,05 % пирита), отобранный из промышленной железо-магнетитовой руды Соколовского месторождения, содержащий 53,9 % железа и 45,15 % серы. Кристаллооптическим методом присутствия минералов цветных металлов в минерале не выявлено, поле зрения – 0,3 мм, содержание кварца – 0,85 %. Крупность исходного минерала - 0,1 мм. Зерна мономинерального пирита представлены вытянутыми, реже изометрическими, остроугольными обломками крупностью от сотых долей миллиметра до 0,1-0,2 мм. Магнитная восприимчивость исходного материала

анализировалась на каппаметре KLY-2 (Чехия) с чувствительностью $3\cdot 5\cdot 10^{-8}$ СИ, удельная магнитная восприимчивость исходного пирита = $1,8 - 2\cdot 10^{-6}$ ед. СИ/г.

Методика эксперимента.

На основании термодинамического анализа доказано, что область гомогенности синтезированного пирротина представляет собой непрерывный ряд соединений железа с серой; установлено, что в системе Fe-S-O возможно образование пирротинов состава от FeS до $Fe_{0,877}S$ или Fe_7S_8 ; сульфидирование оксидов и карбонатов свинца и цинка пиритом с образованием соответствующих сульфидов термодинамически вероятно при температурах выше 300 °С, пирит при этом разлагается до FeS, Fe_7S_8 или $Fe_{0,877}S$. Т.е. при сульфидировании окисленных соединений свинца и цинка возможно образование пирротина в пределах его области гомогенности.

Термогравиметрические исследования пирита. Исследования механизма термического разложения пирита при нагревании в различных средах, выполнены на дифференциальном, сканирующем, термогравиметрическом калориметре STA 409 PC/PG (NETZSCH), рисунок 1, воспроизводимость измеряемых параметров - 0,1 %.

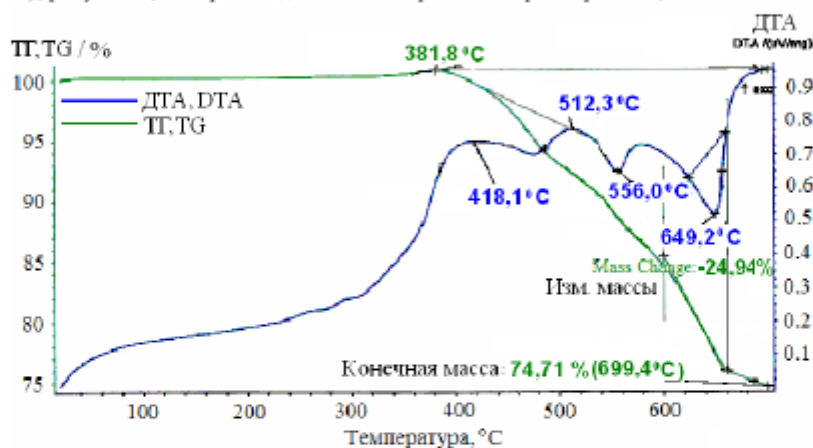


Рисунок 1 – Термогравитовграмма пирита в атмосфере воздуха

Исследования показывают, что увеличение массы при 380 °С - на 0,95-1 % в атмосфере воздуха происходит за счет образования промежуточных окисульфидных комплексов или кислородсодержащих химических соединений адсорбированным поверхностью пирита кислородом. На термограммах фиксируются последовательные эндотермические эффекты (при 556 и 650 °С таблица 1), свидетельствующие о протекании процесса в 2 стадии.

В работе выполнены также исследования разложения пирита в вакууме. В вакууме – высокотемпературный пик смещен в область более низких температур 605 °С.

Таблица 1 – Результаты термогравиметрического анализа

Атмосфера	Стадии	T, °С	Исх. навеска, мг	Потеря массы, %	ΔH, кДж/моль
Вакуум	-	605	170,75	10,18	3985
Воздух	1 стадия	556	170,50	4,10	2985
	2 стадия	650	170,50	12,45	5568

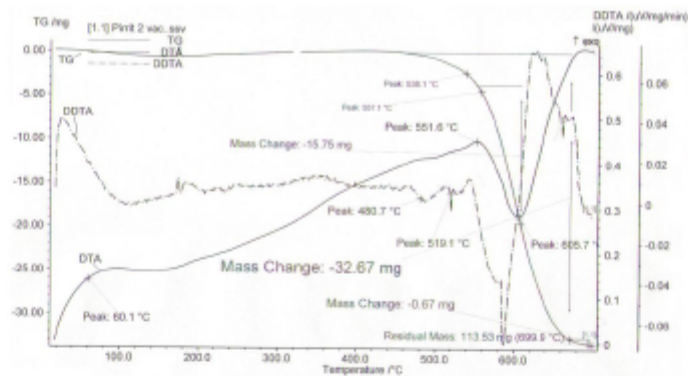


Рисунок 2 – Термогравитограмма пирита в вакууме

Величина первого эффекта зависит от содержания кислорода в газовой фазе и от крупности. В воздухе при 556 °С происходит взаимодействие первичных оксисульфидов и сульфатов с пиритом, с образованием пирротинов, а при 650 °С начинается процесс разложения пирита с образованием пирротинов. В вакууме процесс происходит в одну стадию при 605 °С.

Термическое поведение окисленных минералов цветных металлов в присутствии пирита.

В кварцевый тигель загружали определенную навеску пирита, затем добавляли исследуемый окисленный материал. Продукты термообработки подвергались рентгенофазовому анализу. При 973 К в течение часа происходит полная сульфидизация окисленных соединений цветных металлов, рисунок 3. В продуктах взаимодействия ферриты, металлические фазы, свободная (поверхностная) сера не образуются.

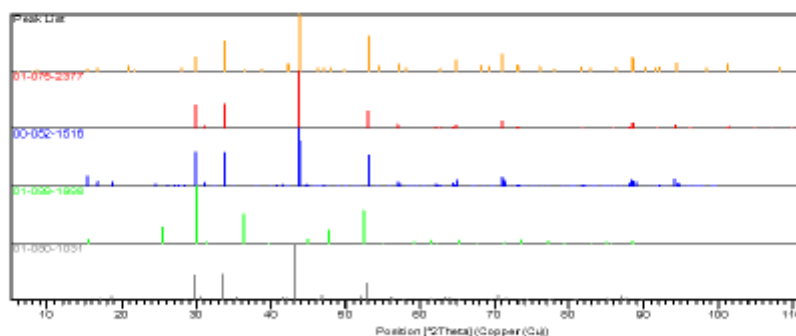


Рисунок 3 - Штрихрентгенограммы продуктов термической обработки смесей пирита с $\text{Cu}_2\text{O-PbO-ZnO}$

Выводы. Результаты установлено, что при совместном обжиге окисленной руды (53,70 % двуокиси кремния; 21,50 % сумма оксидов алюминия, кальция и магния; 12,11 % трехокси железа; 0,58 % меди; 9,98 % прочее) с пиритным концентратом (37,1–37,9 % железа; 37,9–45,1 % серы; 10,0 % двуоксида кремния; 2,4–3,1 % Al_2O_3 ; до 1,0 % меди) в интервале температур 973–1073 К и продолжительности 1,0–1,5 ч, окисленные соединения

меди практически полностью сульфидируются, о чем свидетельствуют результаты рентгенограмм.

Таким образом, при установленных условиях обжига полной диссоциации пирита на ферро- и ферримангнитные пирротины и серу, окисленные минералы цветных металлов в интервале температур 673-773 К разлагаются на простые оксиды, которые, реагируя с пиритом или элементарной серой, полностью сульфидируются соответственно при 973 и 823-853 К.

Литературы:

1. Yusupov, T.I. *Mechanical Activation Processes in Mineral Processing* Institut Gornogo Dela SO RAN publishing. – Novosibirsk, 2009.
2. Т.А. Кетегенов. Механохимическое сульфидирование окисленных минералов меди. Известия Национальной Академии наук Республики Казахстан. – №4. – 2011. – С. 63-66.
3. Абишев Д.Н., Пашинкин А.С. Магнитные сульфиды железа. – Алма-Ата: Наука, 1981. – С. 310.
4. Arustamian, M.A., Nemchinova, L.A. Production of saleable copper and zinc concentrates using flotation of mature tailings of non-ferrous ore processing with mechanical attrition (Conference Paper). IMPC, Pages 1910-1919, 29th International Mineral Processing Congress, IMPC 2018; Moscow; Russian Federation; September 2018.
5. Güntner, J., Hammerschmidt, J. Sulphating roasting of copper-cobalt concentrates. SAIMM //Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy. – 2012. – V. 112. – P. 455-460.
6. Gerson A.R., Smart R.S.C., Li J., Kawashima N., Weedon D., Triffett B., Bradshaw D. Diagnosis of the surface chemical influences on flotation performance: Copper sulfides and molybdenite. International Journal of Mineral Processing, 2012. – V. 106-109. – P. 16-30.

Қожабеков Р.Р., Чепуштанова Т.А.

Пириттің қатысуымен түсті металдардың тотыққан минералдарының сульфидтеу процесін оқып үйрену

Аңдатпа. Тотыққан кенді пиритті концентратпен бірге күйдіру кезінде, 973-1073 К температура аралығында және 1,0-1,5 сағ ұзақтықта мыстың тотыққан қосылыстары толығымен сульфидтелетіндігі анықталды, бұл туралы рентгенограммалардың нәтижелері куәландырады. Пириттің ферримангниттік пирротиндер мен күкіртке толық диссоциациялануының оңтайлы жағдайларында 673-773 К температура аралығында түсті металдардың тотыққан минералдары қарапайым оксидтерге ыдырайды, олар пириттен немесе элементті күкіртпен әрекет ете отырып, тиісінше 973 және 823-853 К-ге сульфидтеледі.

Түйінді сөздер: сульфидтік күйдіру, термиялық өңдеу, түсті металдардың тотыққан қосылыстары, пирит.

Kozhabekov R.R., Chepushtanova T.A.

Studying the process of sulfiding oxidized non-ferrous metal minerals in the presence of pyrite

Abstract. It has been established that when the oxidized ore roasted with pyrite concentrate at the temperature range 973-1073 K and the duration is 1.0-1.5 h, the oxidized copper compounds are almost completely sulfidized, as evidenced by the results of X-ray diffraction. Under optimal conditions for the complete dissociation of pyrite into ferrimagnetic pyrrhotites and sulfur, oxidized non-ferrous metal minerals in the temperature range 673-773 K decompose into simple oxides, which, reacting with pyrite or elemental sulfur, completely sulfide accordingly at 973 and 823-853 K.

Key words: sulfidizing roasting, heat treatment, oxidized compounds of non-ferrous metals, pyrite.

СОДЕРЖАНИЕ

Пленарные

Кенжалиев Б.К. Құттықтау сөз	3
Қуандықов Б.М. Стратегия поиска новых залежей нефти и газа в Казахстане	3
Сейтмуратов Э.Ю. Комментарии к современному состоянию минерально-сырьевой базы страны и о роли научных исследований в геологической отрасли	6
Секция «Расширение минерально-сырьевой базы - залог успеха экономики страны», подсекция 1	
Ақшөлақов Е.Б., Тогізев Қ.С. Характер распространения редкоземельных месторождений Казахстана в корях выветривания.	12
Антоненко А.А., Муратханов Д.Б. Ванадиеносные сланцы Большого Каратау	16
Антоненко А.А., Ходжимуратова А., Дүйсенбек А.Е., Карбозова Ж.А. К изученности экзокарста Большого Каратау	20
Байбатша А.Б., Дюсембаева К.Ш., Абеннова А. Накопленные хвосты обогатительных фабрик как техногенное рудное сырье	24
Байбатша А.Б., Маманов Е.Ж., Ибраев К.О. Перспективы использования космоснимков для прогноза полезных ископаемых	30
Баратов Р.Т. Предварительные результаты изучения некоторых кольцевых структур Центрального Казахстана	38
Демеева М.С. Перспективы палеозойских отложений Бузачинского свода	42
Ергалиев Г.К. Уникальный лидер геологической науки Казахстана	47
Кобегенов О.А., Мушрапилов А.А., Жасымбеков Б.Е., Кембаев М.К. Методика сооружения технологических скважин с применением универсального целевого фильтра с различной гравийной обсыпкой в кожухе в условиях АО «Волковгеология»	51
Истекова С.А., Ан Е.А. К вопросу о применении высокоразрешающей 3D сейсморазведки на рудных месторождениях Казахстана	54
Каженов М.Б. Центр дистанционного сопровождения бурения online	62
Калитов Д.К., Завалей В.А., Кисмелъева Б.Р., Калитова А.Д. Результаты разведочных работ на геотермальные подземные воды на участке Жаркунак Жаркентского бассейна в Алматинской области Республики Казахстан	66
Кожамет Қ.Ә., Демегенов А.М., Өмірбеков Б.Б. Схема стратиграфий триасовых отложений Сегендинской депрессии	73
Кожамет Қ.Ә., Қурақбаева А.Ж., Молдабекова Ш.Е. Корреляция триасовых отложений западной части Северного Устюрта	78
Мусаев А.М., Джуманиязов Д.И., Нематуллаев С.Ю. Значение альбитизации для концентрации редкоземельного оруднения на месторождении Урталик (Западный Узбекистан)	81
Нигматова С.А., Байшашов Б.У., Иманкулова Р.Б. Биостратиграфическое значение кайнозойских отложений Зайсанской впадины	84
Нурмамбетов Э.И. К 120-летию К.И. Сатпаева (Воспоминания о Каныше Имантаевиче Сатпаеве)	87
Райкулова Л. Х. Гидрогеологическое обоснование утилизации попутно-добываемых вод (на примере полигона утилизации на месторождений Боранколь) и перспективы захоронения попутно-добываемых вод разрабатываемых углеводородных месторождений	91
Сакабеков А., Аужани Е. Применение анализа добычи при адаптации постоянно -действующих геолого-технологических моделей к истории разработки	101

Дүйсенбай А.Б., Байгенженов О.С. Асбест өндірісі қалдықтарын шаймалау процесінде алынған ерітіндіден никельді ДИЭГФҚ экстрагентімен экстракциялау	725
Есенгазиев А.М., Опаев М.И., Ультарақова А.А., Улдаханов О.Х. Переработка хлоридных отходов титаномагниевого производства	728
Жекенбай А.К., Алтымышбаева А.Ж., Байқоңурова А.О., Марқаметова М.С., Усольцева Г.А. Изучение условий синтеза ксерогеля ванадия	733
Жолдатаев В.М. Опыт промышленной эксплуатации биполярных электролизеров	736
Карелин В.А., Сазонов А.В., Карелина Н.В. Ультразвуковая обработка титан-циркониевых россыпей	740
Қожабеков Р.Р., Чепуштанова Т.А. Изучение процесса сульфидирования окисленных минералов цветных металлов в присутствии пирита	743
Магомедов Д.Р., Койжанова А.К. Выщелачивание золота из хвостов сорбции с использованием поверхностно-активных веществ и окислителей	747
Мамбетжанова А.М., Болотова Л.С., Мамырбаева К.К., Луганов В.А. Гидродинамические характеристики окомкованной медно-никелевой руды	751
Мамырбаева К.К., Бакберген Ж., Магомедов Д.Р. Изучение извлечения золота цианированием из окисленной руды	754
Найманбаев М.А., Лохова Н.Г., Балтабекова Ж.А., Касымжанов К.К., Кенжалиев Б.К. Извлечение редкоземельных металлов в производственный раствор из отхода производства фосфорной кислоты	758
Осеров Т.Б., Мухаметгусупов Д.Е., Гусейнова Г.Д. Механохимический метод синтеза полисульфида натрия	762
Палеха С.А., Смаилов С.А. Повышение эффективности десульфурации на агрегате печь-ковш	767
Сарсембеков Т.К. Перспективы комплексной переработки Сатпаевского ильменитового концентрата	770
Суримбаев Б.Н., Байқоңурова А.О., Баимбетов Б.С., Усольцева Г.А. Термодинамическое обоснование применения уксусной кислоты в качестве активатора цианидного выщелачивания золотосодержащего сырья	775
Телков Ш.А., Мотовилов И.Ю., Бостандыков А.М., Барменшинова М.Б. Разработка технологии обогащения окисленных свинцово-баритовых руд с использованием гравитационных процессов обогащения	779
Улдаханов Ә.Х., Мамырбаева К.К., Бакберген Ж. Мысты экстракциямен бөліп алуға үшінші фазаның түзілуін азайтуды зерттеу	783
Шаутенов М.Р., Нурманова А.Н., Бақраева А. Исследования по извлечению полезных компонентов из золошлаковых отходов	787
Шаутенов М.Р., Нурманова А.Н. Аппарат для модифицирования флотационных реагентов на основе энергетических воздействий	792
Shautenov M. R., Askarova G.E., Abdirassil K.R. Enrichment of sulfide copper-molybdenum ore and getting collective copper-molybdenum concentrate	796
M. Gradzka-Dahlke, M. Lepicka Titanium-based composite materials for biomedical applications	799
H. Homolka, K. Dębiński, M. Grygorczuk, M. Gradzka-Dahlke Applications of powder metallurgy in high entropy alloys – a review	804
Секция «Роль геодезии и маркшейдерии в цифровом Казахстане»	
Абенев Ә., Қыргызбаева Г.М. Цифрлы Қазақстандағы геодезияның атқарар ролі	809
Адильбекова Л.Қ., Қыргызбаева Г.М. Құрама тасілмен кен игерудегі геомеханикалық процесстерді зерттеу	813
Аймбетова Г.А., Цычуева Н.Ю. Обзор современных геодезических методов изучения геодинамических процессов	817
Айтқожаева Т., Нүрпейісова М.Б. Алматы метрополитен аймағындағы гімараттардың орнықтылығын бақылауда заманауи аспаптарды қолдану	821
Аталықова Н.С., Солтабаева С.Т. Жерге орналастыру саласында заманауи аспаптарды пайдалану	825