

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

Казахский национальный технический университет имени К.И. Сатпаева

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова

Кафедра металлургических процессов, теплотехники и технологии
специальных материалов

Рамазан Диас Рамазанұлы

Термодинамический анализ процесса окислительного выщелачивания
синтезированных пирротинов

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

специальность 5В070900 – Металлургия

Алматы 2019

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

Казахский национальный технический университет имени К.И. Сатпаева

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова

Кафедра металлургических процессов, теплотехники и технологии
специальных материалов

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ

Заведующая кафедрой МПТ и ТСМ

Ассоц. проф. Канд. техн. наук

 Чепуштанова Т.А.

“30” апреля 2019 г.

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

На тему: " Термодинамический анализ процесса окислительного
выщелачивания синтезированных пирротинов "

по специальности 5В070900 – Металлургия

Выполнил

Рамазан Д.Р.

Научный руководитель

Ассоц. проф., канд. техн. наук, PhD

 Чепуштанова Т.А.

“ 30 ” апреля 2019 г



Алматы 2019

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

Казахский национальный технический университет имени К.И. Сатпаева
Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова
Кафедра металлургических процессов, теплотехники и технологии
специальных материалов
5B070900 – Металлургия



УТВЕРЖДАЮ

Заведующая кафедрой МПТ и ТСМ
Асс. проф. Канд. техн. наук
Мелуштанова Т.А.
30 апреля 2019 г.

ЗАДАНИЕ
на выполнение дипломной работы

Обучающемуся Рамазан Диас Рамазанұлы

Тема: Термодинамический анализ процесса окислительного выщелачивания синтезированных пирротинов.

Утверждена приказом Ректора Университета № 1113-б от «8» октября 2018 г.

Срок сдачи законченной работы: «2» мая 2019 г.

Исходные данные к дипломной работе: синтетические, гексагональные пирротины $Fe_{0,85}S$, $Fe_{0,9}S$, пирит FeS_2 ;

Краткое содержание дипломной работы:

- а) результаты термодинамического анализа системы $Fe-S-H_2O$, результаты термодинамики растворения высших сульфидов;
- б) результаты термодинамики окислительного растворения пирротинов;
- в) экономическая часть: расчет затрат на проведение исследований, расчеты себестоимости и рентабельности, определение технико-экономических показателей;
- г) безопасность и охрана труда: анализ опасных производственных факторов.

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей): представлены 15 слайдов презентации работы

Рекомендуемая основная литература: из 14 наименований

ГРАФИК

подготовки дипломной работы

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю	Примечание
Введение	5.02.2019 г.	
Литературный обзор	20.02.2019 г.	
Экспериментальная часть	18.03.2019 г.	
Экономическая часть	19.04.2019 г.	
Безопасность и охрана труда	25.04.2019 г.	
Заключение	27.04.2019 г.	
Нормоконтроль	02.05.2019 г.	

Подписи

консультантов и нормоконтролера на законченную дипломную работу
(проект)
с указанием относящихся к ним разделов работы (проекта)

Наименования разделов	Консультанты И.О.Ф (уч. степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Экономическая часть	канд. техн. наук, ассоц. проф. Т.А. Чепуштанова	19.04.2019 г.	
Охрана труда	канд. техн. наук, ассоц. проф. Т.А. Чепуштанова	25.04.2019 г.	
Нормконтролер	канд. техн. наук С.С. Коньратбекова	02.05.2019 г.	

Научный руководитель


подпись

Чепуштанова Т.А.

Задание принял к исполнению обучающийся

подпись
" 8 "

Рамазан Д.Р.

Дата

" 8 " 10 2018 г.

АҢДАТПА

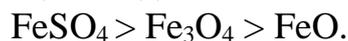
Дипломдық жұмыс тапсырмадан, кіріспеден, негізгі бөлімнен, қорытындыдан және қолданылған әдебиеттер тізімінен тұрады. Жұмыс 34 беттік компьютерлік теруден, 9 суреттен, 4 кестеден тұрады. Қолданылған әдебиеттер тізімі 14 атаудан құралған.

Жұмыстың мақсаты: синтезделген пирротиннің тотығудағы шаймала процесін термодинамикалық талдау.

Зерттеудің нысаны, синтетикалық, гексагональдық пирротиндер $\text{Fe}_{0.85}\text{S}$, $\text{Fe}_{0.9}\text{S}$, пирит FeS_2 .

Бұл жүйе термодинамикалық талдауды ұсынады $\text{Fe-S-H}_2\text{O}$ диаграмманы пайдалану «рН - потенциал» троилит (FeS) еруі мүмкін екенін анықтады 10°C ерітіндідегі Fe^{2+} концентрациясы бар $\text{pH} = 2,3$; реакцияға сәйкес, айырбастау түріне және күкірттің тотығуымен трулит ерітіндісін элементтің тотығу потенциалы шамамен $0,1$ құрайды. Пирротинді еріту рН-ні $0,9$ -ға дейін төмендету арқылы және $0,2$ V-ге дейін тотығу потенциалын жоғарылату арқылы мүмкін болады.

Термодинамикалық есептеулерде FeS_2 -нің тотығу өнімдерінің пайда болу ықтималдығы $500 - 800^\circ\text{C}$ температура диапазонында мынадай:



Пирротинді тотықтырушы еріту келесі кезеңдерде жүзеге асырылады: бірінші кезеңде Fe_2S_3 , Fe_7S_8 және $\text{Fe}_{0.877}\text{S}$ жоғары күкіртсутегі сульфидтері төмен күкірт сульфидтерге, атап айтқанда, троилитпен күкірт қышқылының пайда болуымен, екінші кезеңде төменгі темір сульфидтері сульфаттарға тотықтырылады және ерітіндіге өтеді.

АННОТАЦИЯ

Дипломная работа состоит из задания, введения, основной части, заключения и списка использованной литературы. Работа изложена на 34 страницах компьютерного набора, включает 9 рисунков, 4 таблиц. Список использованной литературы содержит 14 наименований.

Цель работы: термодинамический анализ процесса окислительного выщелачивания синтезированных пирротинов.

Объектом исследования являлись синтетические, гексагональные пирротины $\text{Fe}_{0.85}\text{S}$, $\text{Fe}_{0.9}\text{S}$, пирит FeS_2 .

В работе приведен термодинамический анализ системы $\text{Fe-S-H}_2\text{O}$ с использованием диаграммы «потенциал - pH» установлено, что троилит (FeS) может растворяться с концентрацией Fe^{2+} в растворе равной 10^{-10} моль/л при $\text{pH} = 2,3$; по реакции обменного типа, а растворение троилита с окислением серы до элементной требует окислительного потенциала около 0,1 В. Растворение пирротина возможно при снижении pH до 0,9 и повышенного окислительного потенциала до 0,2 В.

Из термодинамических расчетов установлено, что в интервале температур 500 – 800 °С вероятность образования продуктов окисления FeS_2 составляет следующий ряд: $\text{FeSO}_4 > \text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{FeO}$.

Окислительное растворение пирротинов протекает по следующим стадиям: на первой стадии высокосернистые сульфиды железа Fe_2S_3 , Fe_7S_8 и $\text{Fe}_{0.877}\text{S}$ переходят в малосернистые сульфиды в частности в троилит по реакциям, с образованием и серной кислоты, на второй стадии низшие сульфиды железа окисляются до сульфатов и переходят в раствор.

ANNOTATION

The thesis consists of a task, introduction, main part, the conclusion and the list of the used literature. Work is stated on 34 pages of a computer set, includes 9 drawings, 4 tables. The list of the used literature contains 14 names.

Objective: thermodynamic analysis of the process of oxidative leaching of synthesized pyrrhotite.

The object of the study was synthetic, hexagonal pyrrhotite $\text{Fe}_{0.85}\text{S}$, $\text{Fe}_{0.9}\text{S}$, pyrite FeS_2 .

A thermodynamic analysis of the Fe-S- H_2O system using the potential-pH diagram showed that troilite (FeS) can be dissolved with a concentration of Fe^{2+} in a solution of 10 °C at pH = 2.3; according to the reaction of the exchange type, and the dissolution of troilite with the oxidation of sulfur to the elemental requires an oxidative potential of about 0.1. The dissolution of pyrrhotite is possible by lowering the pH to 0.9 and increased oxidative potential to 0.2 V.

From thermodynamic calculations, it was found that in the temperature range of 500 - 800 °C, the probability of formation of oxidation products of FeS_2 is the following series: $\text{FeSO}_4 > \text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{FeO}$.

Oxidative dissolution of pyrrhotite proceeds in the following stages: in the first stage, high-sulfur iron sulfides Fe_2S_3 , Fe_7S_8 and $\text{Fe}_{0.877}\text{S}$ are converted to low-sulfur sulfides, in particular, in troilite by reactions, with the formation of sulfuric acid, in the second stage the lower iron sulfides are oxidized to sulfates and transferred to solution.

СОДЕРЖАНИЕ

	Введение	9
1	Критический обзор	11
1.1	Окислительное выщелачивание сульфидных руд	11
2	Экспериментальные исследования	13
2.1	Термодинамика фазовых превращений в системе Fe-S-O	13
2.2	Термодинамика окислительного бактериального выщелачивания синтезированных пирротинов	17
2.3	Анализ равновесных диаграмм	22
2.4	Поведение пирротинов при растворении	25
3	Оценка экономической эффективности	30
4	Охрана труда	31
4.1	Расчет искусственного освещения	31
4.2	Противопожарные мероприятия	32
	Заключение	33
	Список использованной литературы	34

ВВЕДЕНИЕ

Современное состояние научно-технической проблемы. Пирометаллургическая переработка сырья цветных металлов не обеспечивает комплексности использования руд и оказывает серьёзное отрицательное воздействие на окружающую среду. Применение гидрометаллургических технологий к рудному сырью или комбинирование пиро- и гидрометаллургических переделов позволяет повысить полноту извлечения металлов и создать экологически совместимые технологии. Пирит и пирротин являются одними из основных рудообразующих минералов месторождений цветных металлов. При обогащении руд цветных металлов пирит и пирротин распределяются между получаемыми концентратами. Поэтому при переработке концентратов цветных металлов пирит и пирротин являются обязательными компонентами, свойства и поведение которых в значительной степени определяют эффективность металлургической переработки.

Природные пирротины (даже одного месторождения) имеют различные составы – различное соотношение Fe:S и, соответственно, свойства. Техногенные пирротины различного состава образуются и в результате металлургической переработки природных пиритсодержащих материалов.

Актуальность работы

В связи с малым количеством данных о термодинамике окислительного выщелачивания высших сульфидов, актуальным является изучение поведения пирротинов при окислительном выщелачивании, изучение термодинамики и кинетики процессов.

Отсутствие достоверных данных о природе, строении кристаллической структуры и свойствах нестехиометрических сульфидов не позволяет рассчитать свободную энергию образования с учётом их состава на основании термодинамических характеристик ионизации.

Определённый объём работ по определению термодинамических характеристик нестехиометрических сульфидов железа выполнен профессором Е. Питерсом с сотрудниками [1-3]. Ими установлено, что по мере увеличения содержания серы в пирротине в пределах области гомогенности увеличивается их устойчивость в водных растворах.

Для перевода железа из пирротина в раствор требуются большие кислотности растворов и повышенные окислительные потенциалы. В связи с этим выполнен термодинамический анализ системы Fe-S-H₂O, с применением построения равновесных диаграмм «потенциал-pH» (диаграммы Пурбэ).

Актуальным является анализ диаграммы E-pH с учётом образования пирита FeS₂ и пирротина Fe₇S₈.

Цель: термодинамический анализ процесса окислительного выщелачивания синтезированных пирротинов.

Объект исследования: синтетические, гексагональные пирротины $\text{Fe}_{0.85}\text{S}$, $\text{Fe}_{0.9}\text{S}$, пирит FeS_2 .

Задачи работы:

- исследование системы системы $\text{Fe-S-H}_2\text{O}$ с помощью программы HSC;
- построение равновесных диаграмм «потенциал - pH»
- окислительное выщелачивание пирротинов.

Научная новизна: установлено, что для растворения более сернистых сульфидов требуются повышенные кислотности растворов и более высокий окислительный потенциал - троилит растворяется при pH – 2 – 4, а пирротин растворяется в более кислой среде (pH – 1,0-1,5). Из термодинамических расчетов установлено, что в интервале температур 500 – 800 °C вероятность образования продуктов окисления FeS_2 составляет следующий ряд: $\text{FeSO}_4 > \text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{FeO}$.

Теоретическая основа – анализ литературных данных, научные отчеты, монографии.

Методологическая основа – химический, рентгенофазовый анализы, термодинамический анализ.

Практическая база написания – НАО КазНИТУ имени К.И. Сатпаева

Обоснованием для написания работы послужили выполненные дипломантом эксперименты и лабораторные испытания, которые показали принципиальную возможность осуществления предлагаемой технологии.

1 Критический анализ

1.1 Окислительное выщелачивание сульфидных руд

Гидрометаллургическая переработка сульфидного сырья наиболее эффективно может быть осуществлена с применением окислительных процессов для перевода сульфидной серы в серу элементную или сульфатную. При крупнотоннажном производстве в качестве окислителей сульфидных материалов как технологически, так и экономически наиболее целесообразно использовать кислород воздуха. Вопросом, представляющим большой интерес в гидрометаллургии, является усовершенствование процессов извлечения металлов при выщелачивании бедных сульфидных руд. Для ускорения процесса выщелачивания могут быть использованы различные методы активирования рудного материала, но наиболее эффективно применение автотрофных бактерий.

В штатах Западная Виргиния и Пенсильвания, где рудничные воды угольных шахт имели высокую кислотность и были загрязнены большим количеством железа, данное явление было подвергнуто исследованию. Это привело в 1949 г. к выделению Колмером, Темплом и Хинклем новой автотрофной железобактерии, которая, как было показано, хотя и является железоокисляющей, но относится к группе тионовых бактерий. Поэтому для нее было предложено название *thiobacillus ferrooxidans*. Бактерии характеризуются способностью ускорять процесс окисления ионов двухвалентного железа в кислом растворе и в то же время не может расти на элементной сере. Однако она способна расти, используя в качестве единственного источника энергии тиосульфат, и ускорять образование кислоты из пирита. Дальнейшие исследования особенностей окисления двухвалентного железа ацидофильными бактериями, найденными в водах некоторых угольных шахт в США, привели к выделению 2 других железоокисляющих бактерий, названных соответственно *ferroobacillus ferrooxidans* и *ferroobacillus sulfooxidans* [3-5]. Первая быстро окисляет двухвалентное железо до трехвалентного состояния при $\text{pH} = 2 - 4,5$, но не может окислять тиосульфат в кислом растворе и элементную серу. Второй тип бактерий используется в качестве источников энергии, как двухвалентное железо, так и элементную серу. Новый важный шаг в использовании микроорганизмов для выщелачивания бедных руд был сделан тогда, когда стало очевидно, что действием этих микроорганизмов обусловлено наличие меди в рудничных водах Бингамского каньона, где расположены рудники фирмы Kennecott Copper. *Ferroobacillus ferrooxidans* получает свою энергию от окисления двухвалентного железа до трехвалентного состояния или элементной серы до сульфата, но в то же время очень медленно растет на кислой тиосульфатной среде.

Thiobacillus thiooxidans и *Thiobacillus ferrooxidans* непосредственно и опосредованно влияют на поведение многих сульфидных минералов при их окислительном растворении. При выщелачивании пирита под воздействием этих бактерий образуется сульфат железа (Fe^{3+}) вместе с избытком серной кислоты. Роль этих бактерий состоит главным образом в окислении сульфата железа (Fe^{2+}) до сульфата (Fe^{3+}) после того как сульфат железа (Fe^{2+}) образуется в результате небиологического окисления влажных сульфидов железа. Процесс бактериального выщелачивания таких сульфидов, как халькопирит, ковеллин и сульфид никеля, может протекать непосредственно, хотя ионы трехвалентного железа при подходящих условиях могут дополнительно увеличивать скорость выщелачивания [12].

Промышленное использование процессов бактериального выщелачивания затруднено из-за невысокой производительности. Есть предложения по ускорению процесса за счет предварительного термического разложения высших сульфидов в неокислительной атмосфере. Но пока это не решает проблему в целом.

Однако, плавка и выщелачивание пиритных концентратов не позволяет достичь высоких технологических показателей, поэтому разрабатываются комбинированные технологии, включающие пиро- и гидрометаллургические переделы. Пирометаллургические переделы чаще всего заключаются в окислительном обжиге исходных концентратов, или в их термической активации.

2 Экспериментальные исследования

2.1 Термодинамика фазовых превращений в системе Fe-S-O

Выполнен расчет термодинамических параметров устойчивых конденсированных фаз, выявленных в системе Fe-S-O в интервале температур 500-1000 °С, приведены в таблице 1, также нами рассчитаны некоторые вероятные реакции, протекающие в системе Fe-S-O (таблица 1).

Таблица 1 – 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

Таблица 2 – Термодинамические характеристики основных реакций в системе Fe-S-O

№	T, °C	ΔH° , кДж	ΔS° , Дж/°C	ΔG° , кДж	K	lg(K)
1	$\text{FeS}_2 + 2,5\text{O}_2 = \text{FeO} + 2\text{SO}_2$					
	600	-691,306	-14,069	-679,021	4,213E+040	40,625
	700	-691,041	-13,783	-677,629	2,373E+036	36,375
	800	-690,748	-13,496	-676,265	8,305E+032	32,919
	900	-690,443	-13,224	-674,929	1,132E+030	30,054
1000	-690,128	-12,967	-673,619	4,360E+027	27,639	
	$3\text{FeS}_2 + 8\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{SO}_2$					
	500	-2380,419	-155,399	-753,252	5,231E+152	152,719

Продолжение таблицы - 2

№	T, °C	ΔH° , кДж	ΔS° , Дж/°C	ΔG° , кДж	K	lg(K)
2	600	-2372,251	-145,427	-748,565	2,141E+134	134,331
	700	-2369,005	-141,890	-743,523	5,711E+119	119,757
	800	-2367,150	-140,067	-739,154	8,159E+107	107,912
	900	-2366,211	-139,225	-734,378	1,235E+098	98,092
	1000	-2365,855	-138,932	-729,725	6,553E+089	89,816
3	$\text{FeS}_2 + 3\text{O}_2 = \text{FeSO}_4 + \text{SO}_2$					
	600	-1047,78	-288,497	-795,888	4,136E+047	47,617
	700	-1045,23	-285,733	-767,178	1,522E+041	41,182
	800	-1042,60	-283,160	-738,735	9,126E+035	35,960
	900	-1039,91	-280,762	-710,540	4,360E+031	31,640
	1000	-1037,17	-278,522	-682,577	1,016E+028	28,007
4	$17,5\text{FeS}_2 + 7\text{FeSO}_4 = 3,5\text{Fe}_7\text{S}_8 + 14\text{SO}_2$					
	500	154,085	190,011	7,154	3,298E-009	-8,482
	520	153,787	189,636	3,375	1,282E-004	-3,892
	540	153,486	189,262	-0,41	2,907E+000	0,463
	560	153,177	188,887	-4,198	3,995E+004	4,602
	580	152,862	188,513	-7,968	3,449E+008	8,538
	600	152,542	188,139	-11,715	1,930E+012	12,286
	620	152,211	187,767	-15,493	7,213E+015	15,858
	640	151,876	187,026	-19,245	1,848E+019	19,267
	660	151,534	186,658	-22,987	3,326E+022	22,522
	680	151,187	186,652	-26,725	4,299E+025	25,633
700	150,833	186,291	-30,452	4,074E+028	28,610	
5	$2\text{Fe}_7\text{S}_8 + \text{FeSO}_4 = 15\text{FeS} + 2\text{SO}_2$					
	460	197,617	276,465	-5,073	5,284E+000	0,723
	480	198,101	277,116	-13,145	2,963E+001	1,472
	500	198,545	277,698	-16,157	1,525E+002	2,183
	520	198,955	278,222	-21,716	7,255E+002	2,861
	540	199,338	278,699	-27,286	3,205E+003	3,506
6	$2\text{FeS}_2 + \text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{S}_3 + \text{SO}_2$					
	500	-274,444	14,237	-285,451	1,936E+019	19,287
	600	-283,279	3,494	-286,329	1,351E+017	17,131
	700	-292,315	-6,302	-286,182	2,303E+015	15,362
	800	-301,544	-15,329	-285,094	7,549E+013	13,878
	900	-310,962	-23,718	-283,137	4,053E+012	12,608
	1000	-320,562	-31,570	-280,369	3,191E+011	11,504

Продолжение таблицы - 2

№	T, °C	ΔH° , кДж	ΔS° , Дж/°C	ΔG° , кДж	K	lg(K)
7	$7\text{Fe}_2\text{S}_3 + 5\text{O}_2 = 2\text{Fe}_7\text{S}_8 + 5\text{SO}_2$					
	500	-738,970	634,642	-1229,64	1,209E+083	83,083
	600	-682,807	702,952	-1296,58	3,738E+077	77,573
	700	-626,418	764,093	-1369,99	3,481E+073	73,542
	800	-569,863	819,411	-1449,21	3,508E+070	70,545
	900	-513,174	869,917	-1533,71	1,971E+068	68,295
	1000	-456,369	916,383	-1623,06	3,948E+066	66,596
8	$7\text{FeS}_2 = \text{Fe}_7\text{S}_8 + 3\text{S}_2$					
	500	840,908	805,088	218,455	1,737E-015	14,760
	600	837,204	800,591	138,167	5,416E-009	8,266
	700	832,744	795,762	58,348	7,377E-004	3,132
	800	827,588	790,724	-20,978	1,050E+001	1,021
	900	821,774	785,549	-99,793	2,778E+004	4,444
	1000	815,328	780,279	-178,085	2,028E+007	7,307
9	$7\text{FeS}_2 + 6\text{O}_2 = \text{Fe}_7\text{S}_8 + 6\text{SO}_2$					
	500	-1330,039	367,151	-1613,901	1,111E+109	109,046
	600	-1332,878	363,704	-1650,447	5,537E+098	98,743
	700	-1336,310	359,989	-1686,633	3,459E+090	90,539
	800	-1340,337	356,055	-1722,437	7,000E+083	83,845
	900	-1344,954	351,946	-1757,838	1,881E+078	78,274
	1000	-1350,151	347,697	-1792,822	3,646E+073	73,562
10	$0,877\text{FeS}_2 + 0,754\text{O}_2 = \text{Fe}_{0,877}\text{S} + 0,754\text{SO}_2$					
	500	-165,221	55,477	-208,113	1,152E+014	14,061
	600	-164,803	55,986	-213,687	6,089E+012	12,785
	700	-164,408	56,414	-219,308	5,922E+011	11,772
	900	-163,466	57,290	-230,676	1,870E+010	10,272
	1000	-162,851	57,792	-236,430	5,024E+009	9,701
11	$2\text{FeS}_2 = \text{Fe}_2\text{S}_3 + 0,5\text{S}_2$					
	500	87,381	87,227	19,941	4,494E-002	1,347
	600	78,402	76,308	11,773	1,975E-001	-0,704
	700	69,194	66,327	4,648	5,629E-001	-0,250
	800	59,776	57,116	-1,518	1,185E+000	0,074
	900	50,159	48,549	-6,796	2,007E+000	0,303
	1000	40,351	40,527	-11,246	2,894E+000	0,461

Продолжение таблицы - 2

№	T, °C	ΔH° , кДж	ΔS° , Дж/°C	ΔG° , кДж	K	lg(K)
12	500	1070,153	999,589	297,321	8,149E-021	-20,089
	600	1125,595	1067,024	193,923	2,500E-012	-11,602
	700	1181,127	1127,237	84,156	3,037E-005	-4,518
	800	1236,741	1181,636	-31,332	3,351E+001	1,525
	900	1292,432	1231,253	-152,012	5,874E+006	6,769
	1000	1348,196	1276,868	-277,449	2,422E+011	11,384

Взаимодействие сульфата с пиритом протекает при температурах 540 °C и выше с образованием пирротина Fe_7S_8 , а Fe_7S_8 взаимодействует с сульфатом при температуре 460 °C с образованием низших сульфидов железа (в расчетах приняты сульфиды Fe_7S_8 и FeS , т.к. их термодинамические характеристики есть в справочной литературе).

Области устойчивого существования конденсированных фаз, установленные на основании выше приведенных расчетов представлены на рисунке 1.

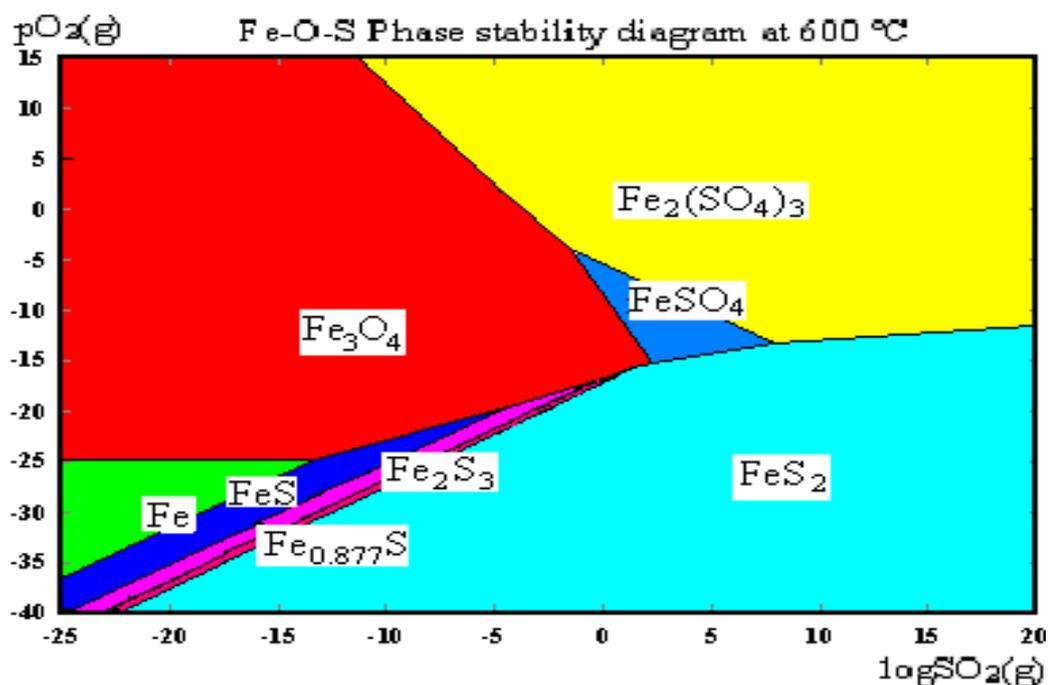


Рисунок 1 – Изотермический разрез диаграммы фазовых равновесий в системе Fe-S-O при температуре 600 °C

На диаграмме фазовых равновесий указаны стабильные химические соединения FeS , $\text{Fe}_{0,877}\text{S}$, Fe_2S_3 . В расчетах принимали, что эти соединения обладают определенными стехиометрическими составами, и по термодинамическим справочникам принимали их характеристические термодинамические параметры.

Однако, в ряде источников утверждается наличие области гомогенности пирротина, что отмечается и в фазовых диаграммах состояния железо-сера в [6-9], поэтому область между FeS и Fe_2S_3 можно рассматривать как область гомогенности с непрерывно изменяющимися составами и свойствами сульфидов железа, находящимися внутри её.

В справочниках термодинамических величин отсутствуют значения теплоемкостей нестехиометрических пирротинов; приводятся неоднозначные значения температуры точки Нееля, а также типы сверхструктур пирротинов в зависимости от состава и тепловой предыстории. Выделенные проблемы рассмотрены в работе.

2.2 Термодинамика окислительного бактериального выщелачивания синтезированных пирротинов

Формы перехода металлов из сульфидов в раствор определяются поведением серы в условиях окислительного выщелачивания. Термодинамический анализ системы «S - H_2O » (рисунок 2) показывает возможность образования целого ряда соединений серы.

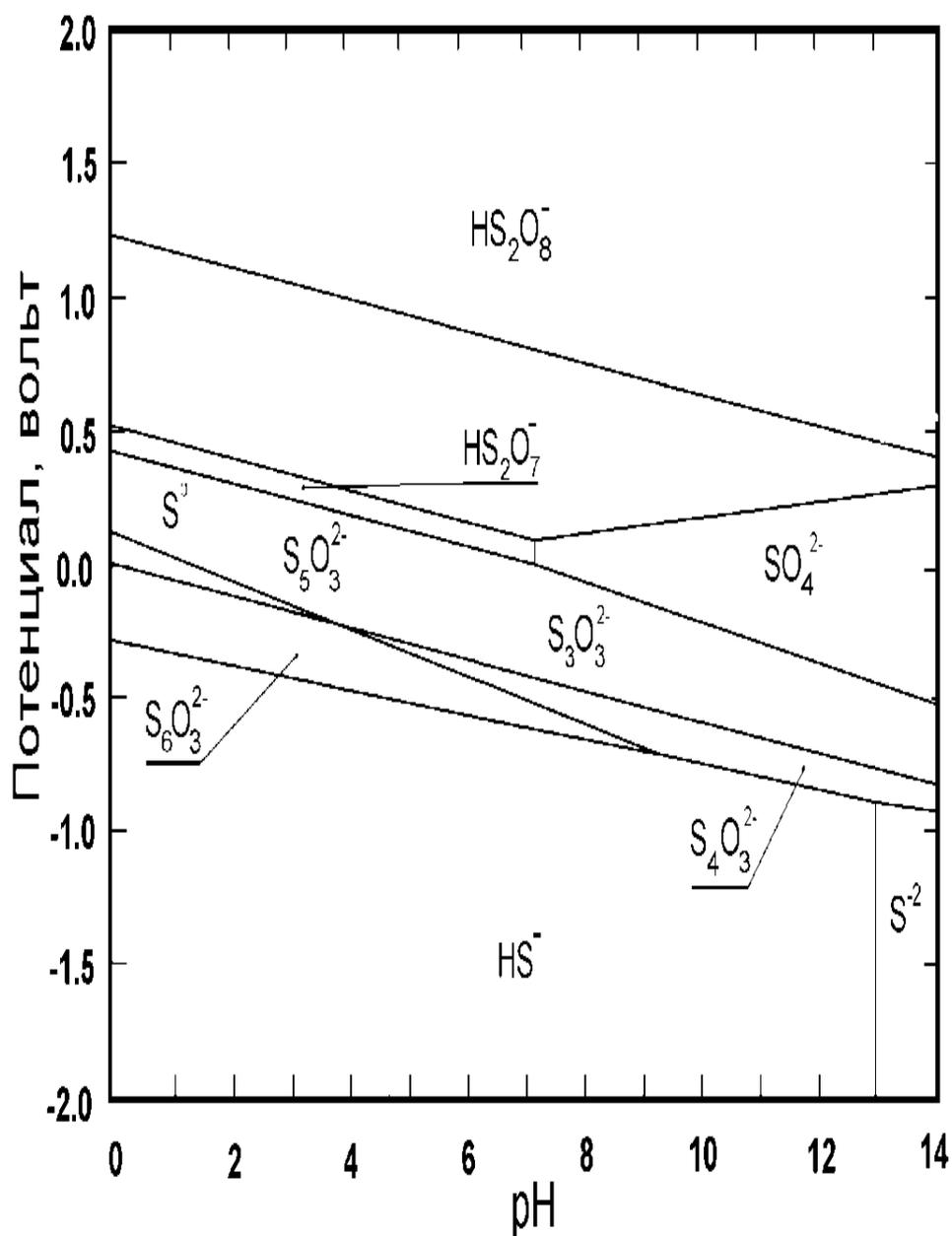
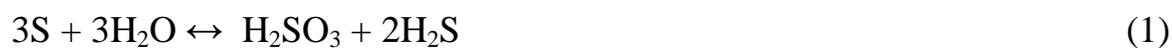


Рисунок 2 – Диаграмма «Потенциал – pH» системы «S - H₂O»

Например, при 25 °С в зависимости от условий могут образоваться - S₅O₃²⁻, HS₂O₇⁻, HS₂O₈⁻, S₄O₃²⁻, S₃O₃²⁻, а в кислой области при φ = от 0,4 до - 0,3 устойчива элементарная сера. При высоких (выше 100 °С) температурах наблюдается «гидролиз серы» в соответствии с уравнением (1):



При $\text{pH} > 5$ возможно образование тиосульфата и более сложных соединений типа политионовых кислот. В более кислых средах тиосоединения разлагаются в соответствии с реакцией (2).

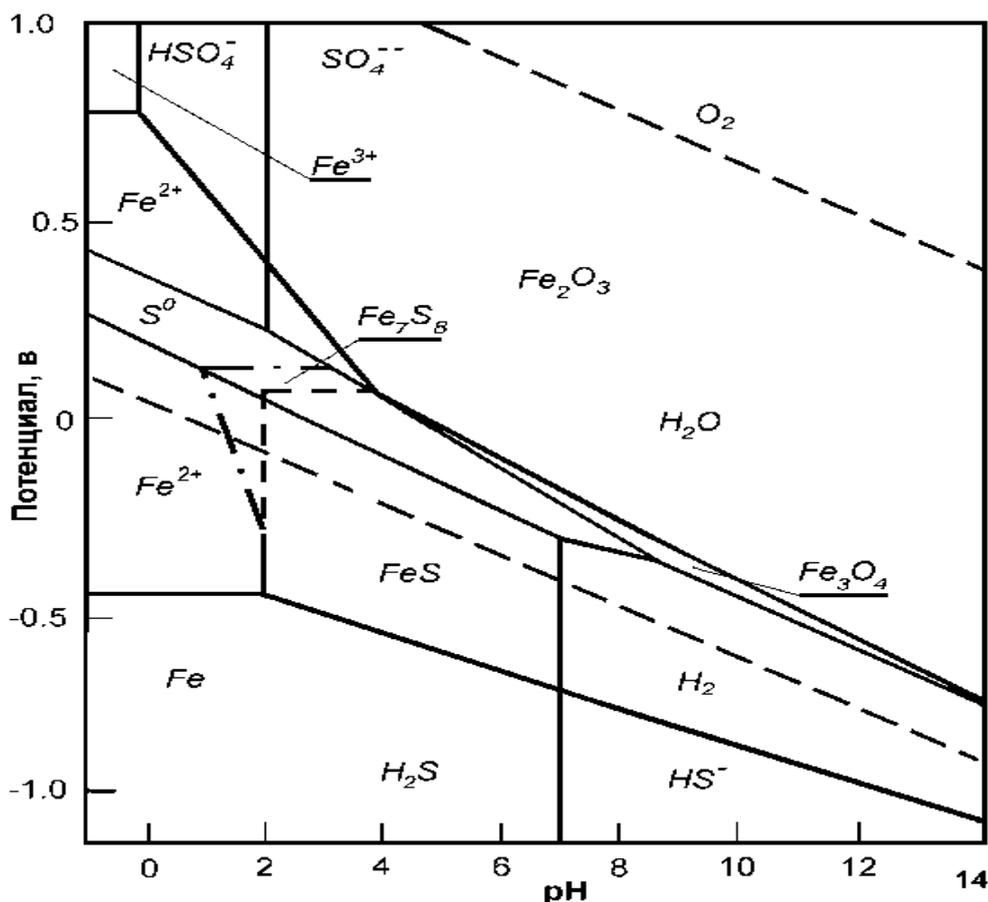


Рисунок 3 – Диаграмма “потенциал - pH” системы «Fe-S-H₂O»

Таким образом, в зависимости от электрохимического потенциала и pH, в растворе могут находиться:

- 1) двухвалентная сера при потенциале = от - 1,5 до - 2,0; pH = от 11,3 до 14.
- 2) HS⁻ при потенциале = от - 0,4 до - 2,0; pH = от 0 до 11,3.
- 3) S₄O₃²⁻, S₃O₃²⁻ при потенциале = - 0,4 до - 1,0; pH = от 0 до 14.
- 4) элементарная сера при потенциале = от 0,4 до - 0,3; pH = от - 2 до 7.
- 5) SO₄²⁻ при потенциале = от 0,5 до - 0,7; pH = от 2 до 14.
- 6) возможно также присутствие S₅O₃²⁻, HS₂O₇⁻, HS₂O₈⁻, и т.д.

Термодинамический анализ поведения сульфида железа показывает, что железо может присутствовать в растворе в двухвалентном состоянии в равновесии с SO_4^{2-} и с элементной серой.

При потенциалах устойчивости ионов трёхвалентного железа элементная сера термодинамически неустойчива: при потенциале более 0,4 вольта сера окисляется до шестивалентного состояния. В широком интервале кислотности и потенциала с элементной серой могут сосуществовать оксиды (гидроксиды) железа. При увеличении содержания серы в сульфиде железа (от FeS до Fe_7S_8) возрастает его устойчивость.

Для растворения более сернистых сульфидов требуются повышенные кислотности растворов и более высокий окислительный потенциал - троилит растворяется при $\text{pH} = 2 - 4$, а пирротин растворяется в более кислой среде ($\text{pH} = 1,0-1,5$). Окисление пирротина требует окислительный потенциал на 0,1-0,2 вольта, чем для троилита. Это согласуется с приведёнными выше данными по термодинамической устойчивости пирротина.

Рассчитанные нами термодинамические характеристики основных реакций, протекающих при окислительном бактериальном выщелачивании представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Термодинамические характеристики основных реакций при гексагональных пирротинах при окислительном бактериальном выщелачивании

№ реак.	T, °C	ΔH , кДж	ΔS , Дж/К	ΔG , кДж	K	lg(K)
1	$\text{Fe}_7\text{S}_8 + \text{H}_2\text{O} + 1,5\text{O}_2 = 7\text{FeS} + \text{H}_2\text{SO}_4$					
	0	-506,656	-294,731	-426,161	3,175E+081	81,502
	10	-513,609	-320,088	-422,976	1,086E+078	78,036
	20	-503,312	-283,780	-420,133	7,367E+074	74,867
	30	-503,585	-284,659	-417,291	8,087E+071	71,908
	40	-503,699	-284,993	-414,442	1,369E+069	69,136
	50	-503,576	-284,716	-411,593	3,438E+066	66,536
	60	-503,287	-283,767	-408,750	1,240E+064	64,093
	70	-502,724	-282,103	-405,920	6,233E+061	61,795
	80	-501,884	-279,693	-403,110	4,258E+059	59,629
	90	-500,845	-276,518	-400,329	3,865E+057	57,587
100	-499,291	-272,567	-397,582	4,565E+055	55,659	
	$7\text{Fe}_2\text{S}_3 + 5\text{H}_2\text{O} + 7,5\text{O}_2 = 2\text{Fe}_7\text{S}_8 + 5\text{H}_2\text{SO}_4$					
	0	-2188,98	-1318,162	-1828,72	1,000E+308	308,000
	10	-2215,54	-1415,64	-1814,51	1,000E+308	308,000
	20	-2156,34	-1207,793	-1802,27	1,000E+308	308,000
	30	-2150,736	-1188,985	-1790,295	1,000E+308	308,000

Продолжение таблицы - 3

№ реак.	T, °C	ΔH° , кДж	ΔS° , Дж/°C	ΔG° , кДж	K	lg(K)
2	40	-2145,12	-1170,500	-1778,498	4,842E+296	296,685
	50	-2139,260	-1152,334	-1766,884	4,232E+285	285,627
	60	-2133,315	-1134,489	-1755,450	1,821E+275	275,260
	70	-2127,481	-1116,968	-1744,193	3,349E+265	265,525
	80	-2121,494	-1099,771	-1733,110	2,326E+256	256,367
	90	-2115,589	-1082,897	-1722,197	5,462E+247	247,737
	100	-2109,359	-1066,349	-1711,451	3,925E+239	239,594
3	$\text{Fe}_{0,877}\text{S} + 0,123\text{H}_2\text{O} + 0,1845\text{O}_2 = 0,877\text{FeS} + 0,123\text{HSO}_4$					
	0	-59,236	-36,377	-49,299	2,681E+009	9,428
	10	-60,089	-39,464	-48,907	1,054E+009	9,023
	20	-58,811	-34,982	-48,556	4,494E+008	8,653
	30	-58,844	-35,092	-48,206	2,027E+008	8,307
	40	-58,862	-35,151	-47,854	9,615E+007	7,983
	50	-58,865	-35,152	-47,503	4,776E+007	7,679
	60	-58,800	-35,086	-47,152	2,475E+007	7,394
	70	-58,798	-34,948	-46,801	1,333E+007	7,125
	80	-58,725	-34,734	-46,453	7,438E+006	6,871
	90	-58,614	-34,441	-46,107	4,290E+006	6,632
	100	-58,489	-34,066	-45,764	2,551E+006	6,407
4	$\text{FeS} + 2\text{O}_2 = \text{FeSO}_4$					
	0	-826.945	-348.845	-731.658	#####	139.927
	10	-827.044	-349.204	-728.167	#####	134.341
	20	-827.134	-349.514	-724.674	#####	129.136
	30	-827.219	-349.801	-721.177	#####	124.274
	40	-827.305	-350.077	-717.678	#####	119.721
	50	-827.396	-350.364	-714.176	#####	115.451
	60	-827.5	-350.682	-710.678	#####	111.435
	70	-827.623	-351.045	-707.162	#####	107.654
	80	-827.769	-351.465	-703.649	#####	104.086
	90	-827.944	-351.952	-700.132	#####	100.714
100	-828.15	-352.512	-696.613	3.32E+97	97.522	
	$7\text{Fe}_2\text{S}_3 + 5\text{H}_2\text{O} + 7.5\text{O}_2 = 2\text{Fe}_7\text{S}_8 + 5\text{H}_2\text{SO}_4$					
	0	-2188.79	-1318.16	-1828.73	1.000E+308	308
	10	-2215.35	-1415.64	-1814.51	1.000E+308	308
	20	-2156.34	-1207.79	-1802.28	1.000E+308	308
	30	-2150.74	-1188.99	-1790.3	1.000E+308	308
	40	-2145.04	-1170.5	-1778.5	#####	296.685

Продолжение таблицы - 3

№ реак.	T, °C	ΔH° , кДж	ΔS° , Дж/°C	ΔG° , кДж	K	lg(K)
5	50	-2139.26	-1152.33	-1766.88	#####	285.627
	60	-2133.41	-1134.49	-1755.45	#####	275.265
	70	-2127.48	-1116.97	-1744.19	#####	265.525
	80	-2121.49	-1099.77	-1733.11	#####	256.367
	90	-2115.45	-1082.9	-1722.2	#####	247.737
	100	-2109.36	-1066.35	-1711.45	#####	239.594

На основании выполненного термодинамического анализа следует, что в соответствии с термодинамическими потенциалами реакций механизм химических превращений при окислительном выщелачивании может быть представлен ниже следующими уравнениями. На первой стадии высокосернистые сульфиды железа Fe_2S_3 , Fe_7S_8 и $Fe_{0,877}S$ переходят в малосернистые сульфиды в частности в троилит, с образованием серной кислоты по реакциям (3-5):



На второй стадии низшие сульфиды железа окисляются до сульфатов и переходят в раствор:



2.3 Анализ равновесных диаграмм

Выполнен анализ диаграмм равновесия систем Fe-S-O, S-Fe-H, S-H-S, S-H-O.

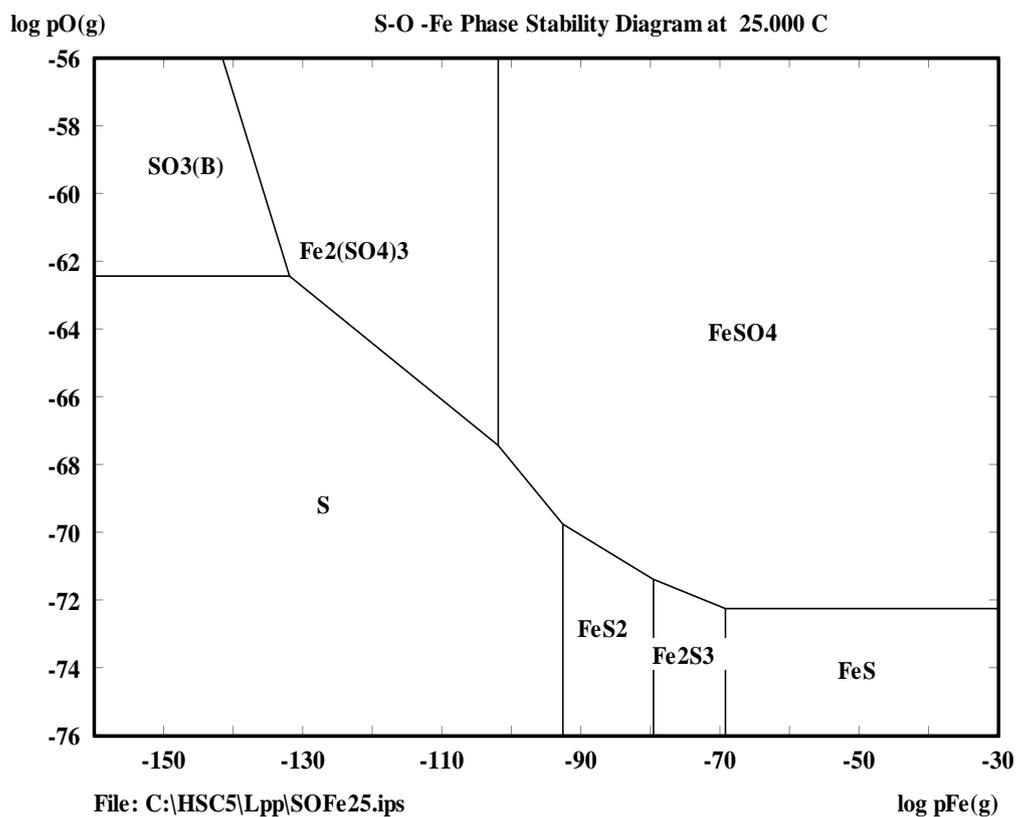


Рисунок 4 – Диаграмма фазовых равновесий в системе Fe-S-O при температуре 25 °C

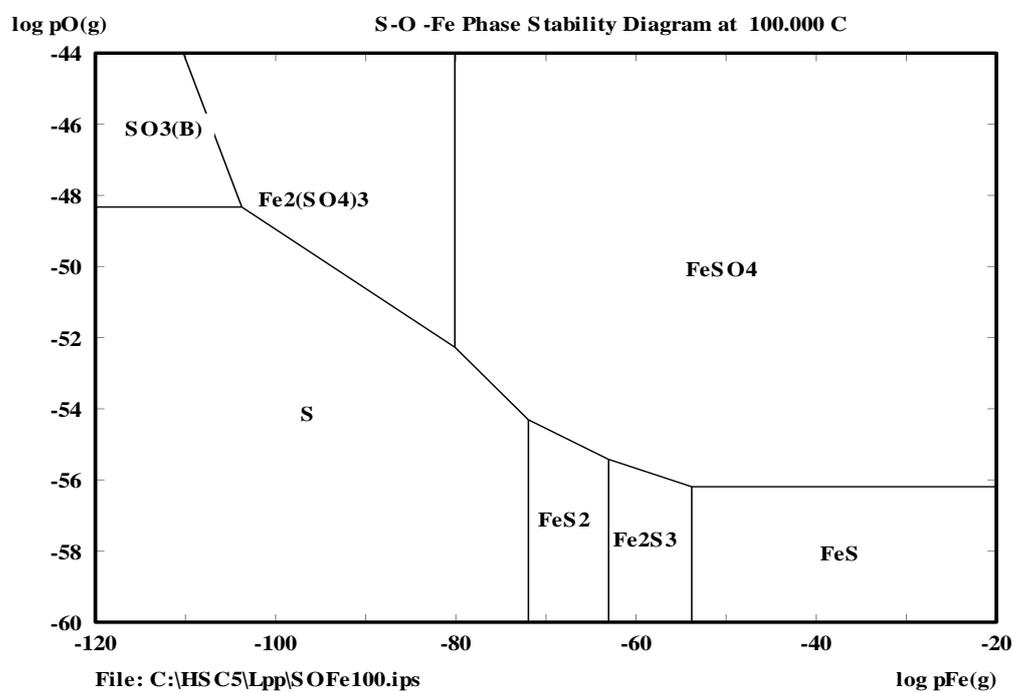


Рисунок 5 – Диаграмма фазовых равновесий в системе Fe-S-O при температуре 100 °C

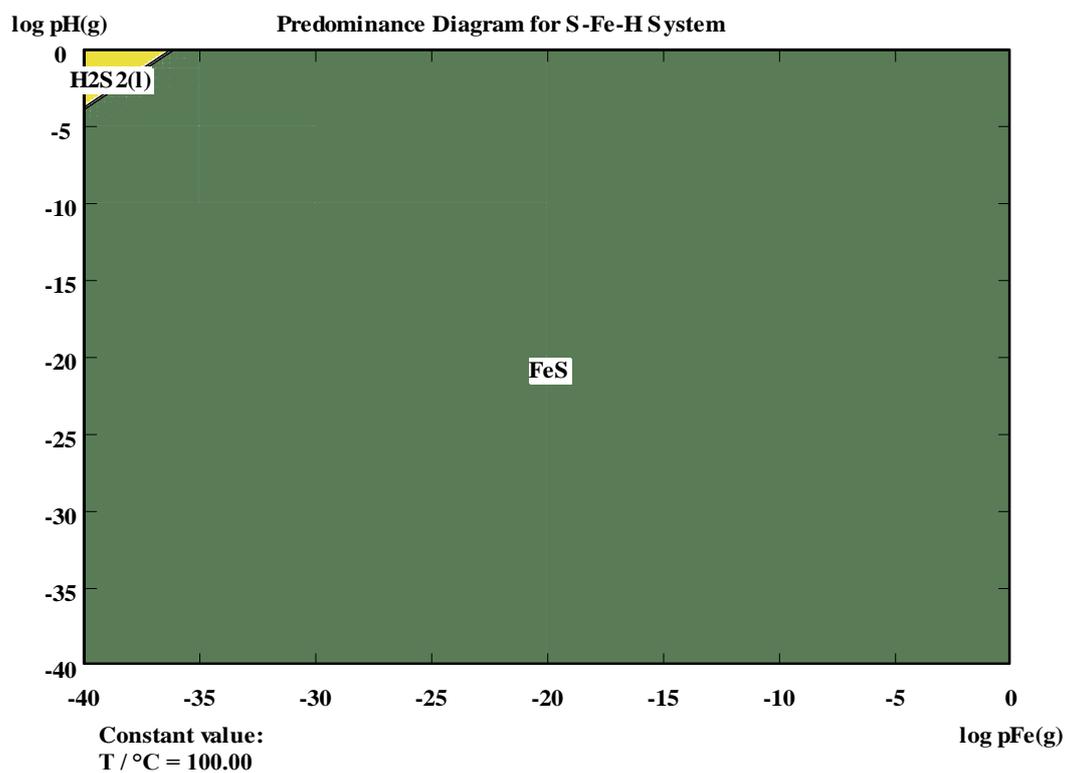


Рисунок 6 – Диаграмма фазовых равновесий в системе S-Fe-H при температуре 100 °C

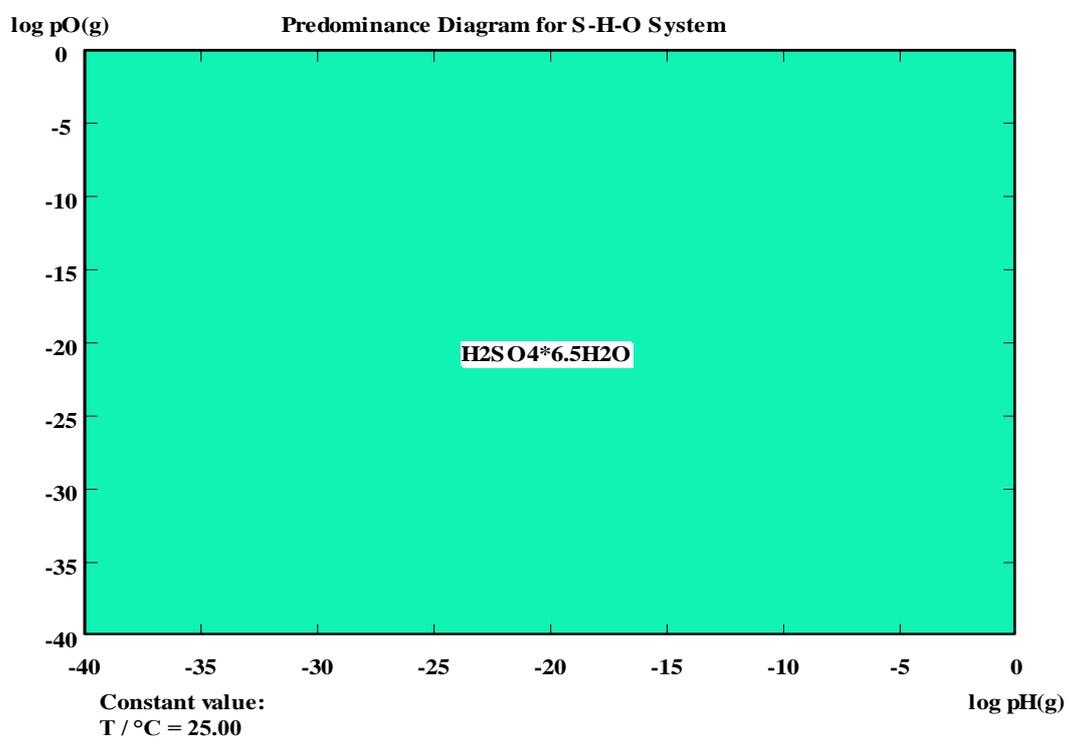


Рисунок 7 – Диаграмма фазовых равновесий в системе S-H-O H при температуре 25 °C

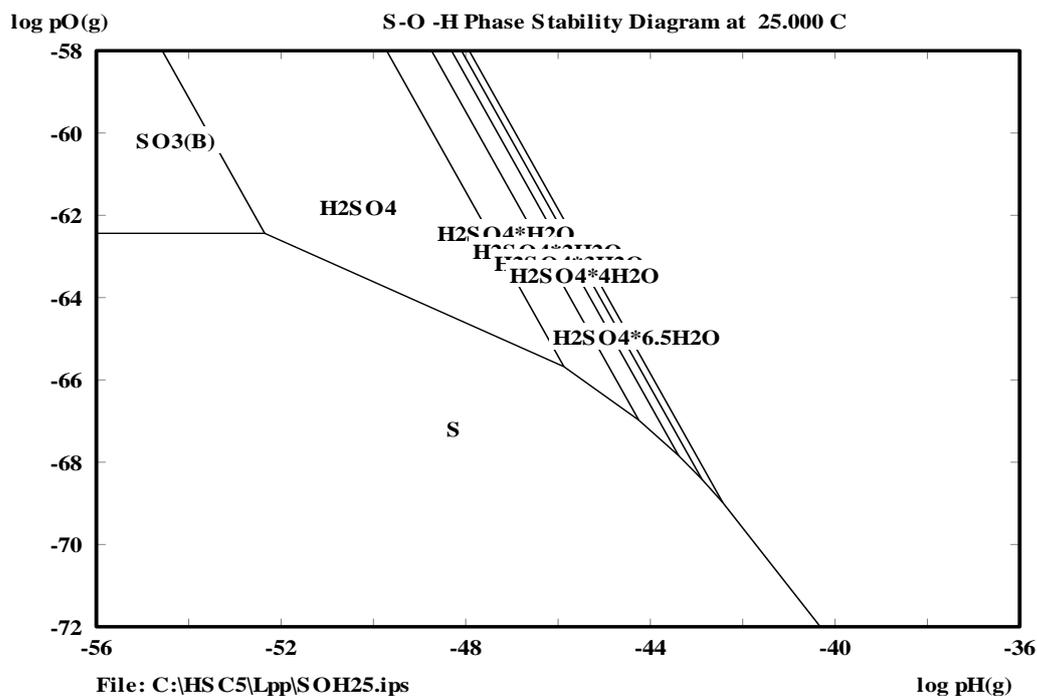


Рисунок 8 – Диаграмма фазовых равновесий в системе S-O-H при температуре 25 °С

Согласно полученным данным установлено, что устойчивыми соединениями в системе S-O-H при температуре 25 °С являются SO_3 , H_2SO_4 , S, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$.

Согласно полученным данным установлено, что устойчивыми соединениями в системе S-O-Fe при температуре 100 °С являются SO_3 , H_2SO_4 , S, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 , FeS_2 , Fe_2S_3 , FeS .

Таким образом, окислительное растворение пирротинов протекает по следующим стадиям: на первой стадии высокосернистые сульфиды железа Fe_2S_3 , Fe_7S_8 и $\text{Fe}_{0,877}\text{S}$ переходят в малосернистые сульфиды в частности в троилит по реакциям, с образованием и серной кислоты, на второй стадии низшие сульфиды железа окисляются до сульфатов и переходят в раствор.

2.4 Поведение пирротинов при растворении

Термодинамика процессов селективного и коллективного извлечения металлов в раствор при выщелачивании может быть оценена величинами произведения растворимости химических соединений. Известно, что направление реакции определяется по величине стандартной свободной энергии реакции. Таким образом, вероятность и прочность образования сульфидов из ионов по реакции:



может быть рассчитана по следующему уравнению:

$$\Delta G = RT \log \frac{C_{Me^{2+}} C_{S^{2-}}}{C_{MeS}} \quad (8)$$

При $C_{MeS} = 1$

$$\Delta G = RT \log C_{Me^{2+}} C_{S^{2-}} \quad (9)$$

т.е., $C_{Me^{2+}} C_{S^{2-}}$ произведение - произведение растворимости сульфида, характеризует его термодинамические свойства. В справочной литературе приводятся величины произведений растворимости сульфидов, позволяющие обосновать процессы селективного и коллективного выщелачивания. Так например, L_p сульфида кобальта равно 10^{-26} , сульфида никеля – 10^{-27} , а сульфида железа (FeS) – 10^{-19} . Такое соотношение величин произведений растворимости показывает на возможность селективного растворения железа из коллективных сульфидных концентратов. Однако, железо образует целый ряд нестехиометрических сульфидов, таких как Fe_7S_8 , Fe_2S_3 и др., которые в общем могут быть описаны уравнением $Fe_{1-x}S$, относящимися к классу нестехиометрических пирротинов. Приводимые в справочниках термодинамические характеристики пирротинов носят дискретный характер. Из термодинамических характеристик нестехиометрических пирротинов, достаточно полно проанализированных в работах А.В. Ванюкова и В.П. Быстрова [10-11], следует, что равновесное давление диссоциации сульфидов железа непрерывно возрастает по мере увеличения в них содержания серы, т.е., свойства пирротинов непрерывно изменяются по мере изменения отношения Fe/S в нём.

Такое положение в полной мере относится и к поведению пирротинов в водных средах. Однако, отсутствие достоверных данных о природе, строении кристаллической структуры и свойствах нестехиометрических сульфидов не позволяет рассчитать свободную энергию образования с учётом их состава на основании термодинамических характеристик ионизации. Определённый объём работ по определению термодинамических характеристик нестехиометрических сульфидов железа выполнен профессором Е. Питерсом с сотрудниками. Ими установлено, что по мере увеличения содержания серы в пирротине в пределах области гомогенности увеличивается их устойчивость в водных растворах. Для перевода железа из пирротина в раствор требуются большие кислотности растворов и повышенные окислительные потенциалы.

Результаты термодинамического анализа системы Fe-S-H₂O, выполненного с применением построения равновесных диаграмм «потенциал-рН» (диаграммы Пурбэ), приведены на рисунке 3.

На рисунке приведены диаграммы E-рН с учётом образования пирита FeS₂ и пирротина Fe₇S₈. Нанесение на диаграмму всех предполагаемых дискретных соединений Fe_{1-x}S усложнило бы диаграмму и не дало дополнительной информации. Приведенные граничные линии, характеризуют термодинамику растворения FeS и Fe₇S₈ охватывают область растворения нестехиометрических сульфидов железа. При построении линий пирротина принималось, что растворение идет по реакции:



Тогда

$$E = E^\circ + \frac{2,3Rt}{F} \cdot \frac{1}{x} \cdot \text{pH} - \frac{2,3Rt}{2xF} \lg a_{\text{Fe}^{2+}}^{(1+x)} \cdot P_{\text{H}_2\text{S}} = 0,48 - 0,42\text{pH} - 0,21 \lg a_{\text{Fe}^{2+}}^{0,86} \cdot P_{\text{H}_2\text{S}}. \quad (11)$$

Термодинамический анализ процесса показывает, что для растворения более сернистых сульфидов требуются повышенные кислотности растворов и более высокий окислительный потенциал - троилит растворяется при рН – 2-4, а пирротин растворяется в более кислой среде (рН – 1.0-1.5).

К сожалению, диаграмма «потенциал – рН» не позволяет ответить на вопрос о механизме поведения пирротинов при выщелачивании. Аналитический метод расчета не позволяет описать механизм растворения. Кроме того, термодинамический анализ не позволяет сделать вывод о конечных продуктах растворения пирротина – будет ли в результате выщелачивания образовываться пирит или элементная сера.

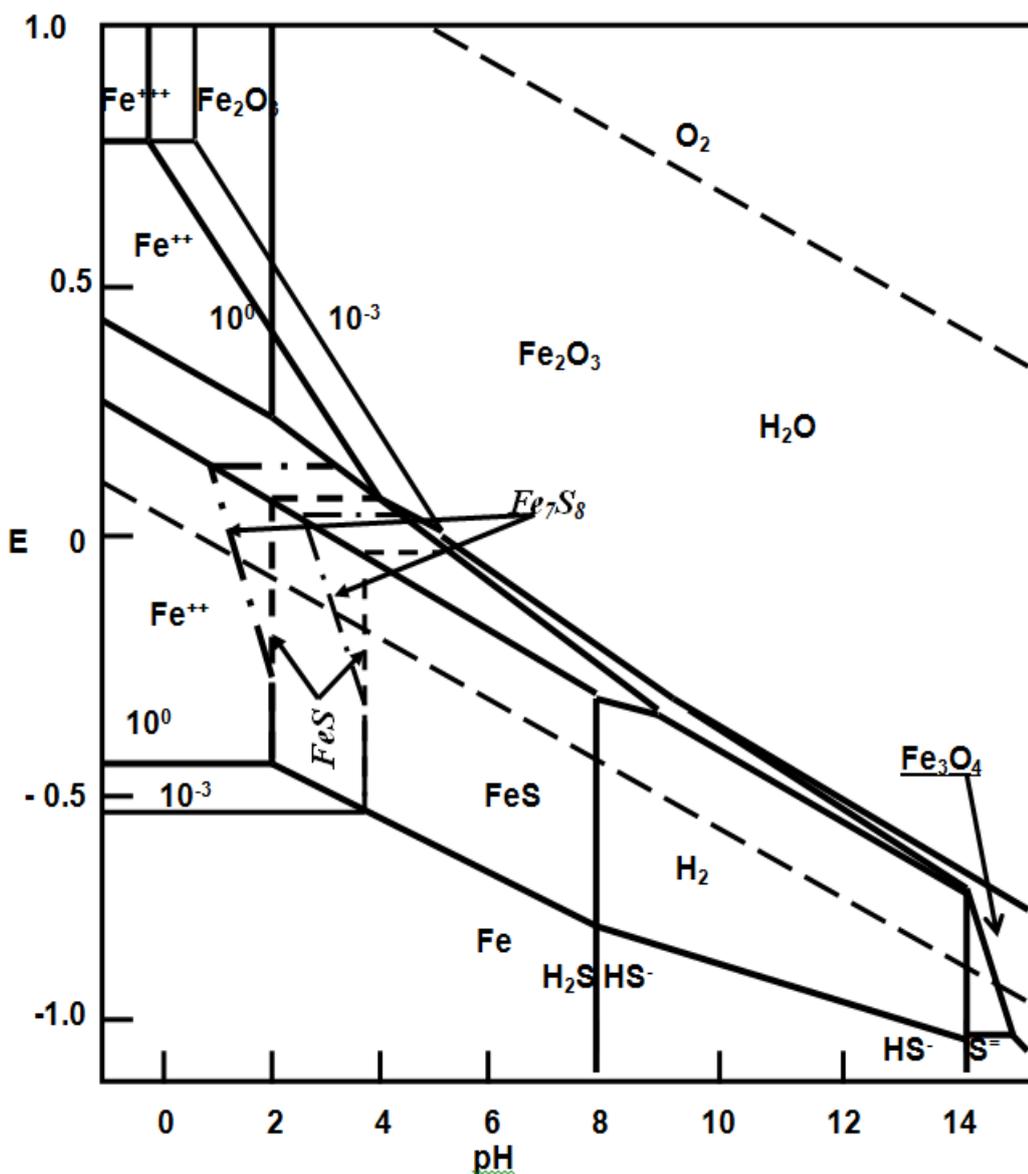
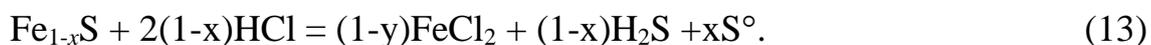


Рисунок 9 – Диаграмма “потенциал - pH” системы Fe-S-H₂O

При изучении механизма и кинетики растворения нестехиометрических синтетических сульфидов железа в неокисляющих кислотах установлено, что процесс растворения протекает по стадиям. На первой стадии наблюдается обогащения остатков от выщелачивания серой и обогащение их высокосернистым пирротинами, а затем происходит распад высокосернистых пирротинов с выделением элементарной серы и переходом железа в раствор:



Это приводит к изменению термодинамических свойств пирротина – он становится более устойчивым, уменьшается величина его произведения растворимости. А это может в корне изменить соотношение термодинамических характеристик сульфидов железа и цветных металлов и принципиально повлиять на возможность организации процесса селективного выщелачивания или осаждения.

3 Оценка экономической эффективности

Предварительная оценка экономической эффективности строительства цеха по переработке промпродуктов с содержанием пирит-пирротинового сырья выполнена по объему получаемой за год прибыли, уровню рентабельности основных фондов и сроку окупаемости капитальных вложений. Стоимость пирротинового концентрата (магнитный продукт) и газов, содержащих 8 % SO₂, в расчете не учитывается. В таблице 4 приведен расчет показателей экономической эффективности.

Таблица 4 - Расчет показателей экономической эффективности (на год)

№	Наименование показателей	Ед. изм.	Показатели
1	Выпуск концентрата	тонн	2088,5
2	Эксплуатационные расходы	тенге	22 342 750
3	Прибыль	тенге	22 242 525
4	Капитальные вложения	тенге	58 012 500
5	Рентабельность	%	38 %
6	Срок окупаемости	год	2,8 года

Экономический эффект технологии переработки обжиг-магнитное обогащение с сульфидирующим обжигом на примере переработки хвостов обогащения с последующей магнитной сепарацией достигается за счет дополнительного извлечения цинка из промпродукта свинцовой флотации. Приведенный расчет свидетельствует о том [13], что при годовом выпуске 5000 тонн концентрата, срок окупаемости проекта составит 2,8 года.

4 Охрана труда

Факторы, формирующие условия, безопасность труда и экологические результаты при проектировании новых предприятий, конструировании новой техники и технологии, повышении технического уровня, реконструировании цехов и участников, модернизации оборудования, улучшение окружающей природной среды, выполнении природоохранных мероприятий имеют особо важное значение. Поэтому при дипломном проектировании, которое является заключительным этапом учебного процесса в вузе [8], вопросы охраны труда и окружающей среды находят свое обязательное отражение в специальном разделе дипломного проекта.

4.1 Расчет искусственного освещения

Расчет искусственного освещения проводится по методу светового потока. Согласно этому методу, световой поток электрических ламп (F) при заданном их количестве (N) рассчитывается следующим образом:

$$F_{л} = E \cdot s \cdot k \cdot z / N \cdot \eta, \quad (14)$$

где E - нормируемая освещенность, лк;

s - площадь пола помещения, равная 25 м^2 ;

k - коэффициент запаса;

η - коэффициент использования светового потока ламп, зависящий от показателя помещения и выбирающийся по справочнику;

z - коэффициент минимальной освещенности, равный 1,15.

Показатель помещения определяется по формуле:

$$i = A \cdot B / H_p \cdot (A + B), \quad (15)$$

где A и B - характерные размеры помещения, равные 4,5 и 5,5 метров;

H_p - высота светильников над рабочей поверхностью, равная 3 метра.

$$i = 4,5 \cdot 5,5 / 3 \cdot (4,5 + 5,5) = 0,825$$

По таблице находим коэффициент использования света $\eta = 0,32$.

Искусственное освещение в лаборатории обеспечивается светильниками с лампами НГ - 200. Нормированная освещенность составляет 50 лк.

Расчет производится по формуле:

$$F_{л} \cdot N = E \cdot s \cdot k \cdot z / \eta . \quad (16)$$

Нормированная освещенность составит:

$$F_{л} \cdot N = 50 \cdot 25 \cdot 1,8 \cdot 1,15 / 0,32 = 8086.$$

Световой поток одной лампы НГ – 200 составляет 2600 лк. Тогда необходимое число ламп в лаборатории составит:

$$N = 8086 : 2600 \approx 4 \text{ лампы.}$$

Таким образом, в лаборатории, где выполнялась данная работа, для искусственного освещения должны использоваться 4 лампы типа НГ – 200.

4.2 Противопожарные мероприятия

Причины возникновения пожара разнообразны – недостатки в строительных конструкциях, сооружениях, планировке помещений, дефекты оборудования, нарушения технологических процессов, неправильное проведение работ, неосторожность и небрежность персонала. При устройстве института и лабораторий необходимо осуществлять большой комплекс работ по противопожарной безопасности.

Ответственность за пожарную безопасность на кафедре возложена на заведующего учебными лабораториями кафедры и начальника штаба ГО и ОТ. К мероприятиям, устраняющим причины возникновения пожаров на предприятии, относятся строительные-технические и организационные.

К строительным-техническим мероприятиям относятся надлежащая планировка территорий института, устройство в здании специальных преград, препятствующих распространению огня [14], оснащение лабораторий и других помещений огнетушителями. На территории заведения должны быть в наличии песок и инвентарь для тушения пожара.

К организационным мероприятиям относятся - запрещение курения и пользования открытым огнем при производстве работ, разработка планов эвакуации людей и имущества из помещений, обучение персонала мерам пожарной безопасности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В справочной литературе приводятся противоречивые термодинамические характеристики сульфидов. Для сульфида железа (FeS) разница в величине произведений растворимости, взятых из различных источников, отличаются на 2 порядка, для NiS_α - на 2 порядка, для CoS_α - на 3 порядка.

Железо образует с серой непрерывный ряд соединений в области пирротина от FeS до $\text{Fe}_{0,877}\text{S}$ или Fe_7S_8 .

Термодинамический анализ системы Fe-S- H_2O с использованием диаграммы «потенциал - pH» показывает, что троилит (FeS) может растворяться с концентрацией Fe^{2+} в растворе равной 10^{-10} при pH = 2,3; по реакции обменного типа, а растворение троилита с окислением серы до элементной требует окислительного потенциала около 0,1. Растворение пирротина возможно при снижении pH до 0,9 и повышенного окислительного потенциала до 0,2 V.

Как следует из термодинамических расчетов в интервале температур 500 – 800 °C вероятность образования продуктов окисления FeS_2 составляет следующий ряд: $\text{FeSO}_4 > \text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{FeO}$.

Окислительное растворение пирротиниров протекает по следующим стадиям: на первой стадии высокосернистые сульфиды железа Fe_2S_3 , Fe_7S_8 и $\text{Fe}_{0,877}\text{S}$ переходят в малосернистые сульфиды в частности в троилит по реакциям, с образованием и серной кислоты, на второй стадии низшие сульфиды железа окисляются до сульфатов и переходят в раствор.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Чепуштанова Т.А., Луганов В.А., Андерсон К.Д. Закономерности термического поведения пирротинов // Труды 2 международной научно-практической конференции. Горное дело и металлургия в Казахстане. Состояние и перспективы. – Алматы: КазНТУ, 2006. – С. 220-222.
- 2 Луганов В.А. и др. Комплексное использование руд. Свердловск, 1975, №2, стр. 78-79.
- 3 Камалов М.Р Роль микроорганизмов в выщелачивании металлов из руд Казахстана. Алматы, Гылым, 1998, 10-14 с.
- 4 Шокобаев Т. Д. Дипломное проектирование / Методическое указание по экономическому обоснованию дипломных проектов. – Алматы.: КазНТУ, 1996. – 25 с.
- 5 Меркулова В.П. Охрана труда и окружающей среды в дипломном проекте. / Методическое указание. – Алматы: КазНТУ, 1997. – 32 с.
- 6 Злобинский Б. М. Охрана труда в металлургии. – М.: Металлургия, 1975. – 536 с.
- 7 Н.В. Соловьев, Н.А. Стрельчук, П.И. Ермилов, Б.Л. Канер. Охрана труда в химической промышленности. — М.: Химия, 1966. — 527 с.
- 8 Охрана труда в химической промышленности/Г. В. Макаров, А. Я. Васин, Л. К. Маринина, П. И. Софийский, В. А. Старобинский, Н. И. Торопов. — М., Химия, 1989. 496 с
- 9 Цымбал В.П. Математическое моделирование металлургических процессов. М.: Металлургия. 2006. 240 с.
- 10 Переработка пиритных концентратов: Книжная, журнальная и патентная литература за 1995 – 2007 гг. – М.: ЦНИИЭИЦветмет, 2007. 55 с.
- 11 Нафталъ М. Н., Выдыш А. В., Сухобаевский И. Ю. и др. Воздействие лигносульфонатов на поведение элементной серы при автоклавном выщелачивании никель - пирротинových концентратов // Там же. 2009. № 1. С. 25–33.
- 12 Бажин Н. М. Термодинамика для химиков. /Н.М. Бажин, В.А. Иванченко, В.Н. Пармон. -М.: Химия, Колосс, 2004. - 416 с.
- 13 Цаплин А.И. Моделирование теплофизических процессов и объектов в металлургии: учеб. пособие / А.И. Цаплин, И.Л. Никулин. – Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2011. – 299 с.
- 14 Падерин С.Н., Филлипов В.В. Теория расчетов металлургических систем и процессов. – М.: МИСиС, 2002. – 334 с.