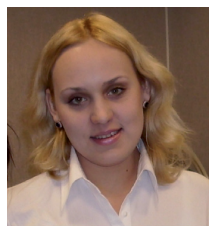


Проблема переработки пиритного сырья стоит на втором месте в проблеме минимизации отходов после утилизации вскрышных пород, поэтому серьезным резервом в повышении производства металлов является переработка труднообогатимых пиритных полиметаллических руд. Уточнение теоретических аспектов термического разложения пирита с образованием нестехиометрических пирротинов, обоснование технологий переработки продуктов разложения являются необходимыми для решения важной проблемы комплексной переработки минерального сырья. В связи с этим актуальным является обоснование и разработка процессов и технологии комплексной переработки пиритного сырья с использованием пирротинизирующего обжига, для чего необходимо определение и уточнение основных физико-химических закономерностей поведения пирита и пирротинов при обжиге, изучение свойств и поведения нестехиометрических пирротинов. Целью работы являлось определение путей совершенствования и оптимизации термической обработки пирит содержащих материалов в среде с ограниченным количеством кислорода для получения пирротинов заданного состава. Работа обладает новизной и практической ценностью.

Получение и изучение свойств пирротинов



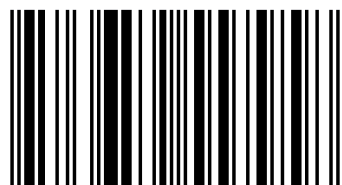
Татьяна Чепуштанова



Чепуштанова Татьяна Александровна – доктор PhD (металлургия) – КазНТУ имени К.И. Сатпаева, Горная Школа Колорадо (США), кандидат технических наук, доцент, академик МАИИ. Исполнитель ISTC, EU Проектов. РМР. Автор более 45 реферированных научных публикаций. Член металлургического общества США TMS – The Minerals, Metals and Materials Society.

## Технологические основы получения пирротинов из пирита и их свойства

Обжиг, структура, магнитные свойства, кинетика, механизм, обжиг магнитное обогащение



978-3-659-55795-8

Чепуштанова

LAP LAMBERT  
Academic Publishing

**Татьяна Чепуштанова**

**Технологические основы получения пирротинов из пирита и их свойства**



**Татьяна Чепуштанова**

**Технологические основы получения  
пирротинов из пирита и их свойства**

**Обжиг, структура, магнитные свойства, кинетика,  
механизм, обжиг магнитное обогащение**

**LAP LAMBERT Academic Publishing**

## **Impressum / Выходные данные**

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek: Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Alle in diesem Buch genannten Marken und Produktnamen unterliegen warenzeichen-, marken- oder patentrechtlichem Schutz bzw. sind Warenzeichen oder eingetragene Warenzeichen der jeweiligen Inhaber. Die Wiedergabe von Marken, Produktnamen, Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen u.s.w. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutzgesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Библиографическая информация, изданная Немецкой Национальной Библиотекой. Немецкая Национальная Библиотека включает данную публикацию в Немецкий Книжный Каталог; с подробными библиографическими данными можно ознакомиться в Интернете по адресу <http://dnb.d-nb.de>.

Любые названия марок и брендов, упомянутые в этой книге, принадлежат торговой марке, бренду или запатентованы и являются брендами соответствующих правообладателей. Использование названий брендов, названий товаров, торговых марок, описаний товаров, общих имён, и т.д. даже без точного упоминания в этой работе не является основанием того, что данные названия можно считать незарегистрированными под каким-либо брендом и не защищены законом о брендах и их можно использовать всем без ограничений.

Coverbild / Изображение на обложке предоставлено: [www.ingimage.com](http://www.ingimage.com)

Verlag / Издатель:

LAP LAMBERT Academic Publishing

ist ein Imprint der / является торговой маркой

OmniScriptum GmbH & Co. KG

Heinrich-Böcking-Str. 6-8, 66121 Saarbrücken, Deutschland / Германия

Email / электронная почта: [info@lap-publishing.com](mailto:info@lap-publishing.com)

Herstellung: siehe letzte Seite /

Напечатано: см. последнюю страницу

**ISBN: 978-3-659-55795-8**

Zugl. / Утверд.: Алматы, Казахский национальный технический университет имени КИ. Сатпаева, 2010

Copyright / АВТОРСКОЕ ПРАВО © 2014 OmniScriptum GmbH & Co. KG

Alle Rechte vorbehalten. / Все права защищены. Saarbrücken 2014

## Содержание

Нормативные ссылки.....	4
Определения, обозначения и сокращения .....	5
Введение.....	6
1 Аналитический обзор современного состояния проблемы переработки пиритного сырья.....	12
1.1 Пиритное сырье.....	12
1.2 Методы прямой переработки пиритсодержащих материалов и пиритных огарков.....	15
1.2.1 Плавка пиритсодержащих материалов.....	15
1.2.2 Прямое выщелачивание.....	16
1.3 Гидрометаллургическая переработка пирроотинов.....	18
1.3.1 Бактериальное выщелачивание пирроотинов и пирита.....	20
1.3.2 Окислительный обжиг пиритных концентратов.....	21
1.3.3 Хлорирование пиритных огарков.....	23
1.4 Магнетизирующий обжиг огарков.....	24
1.5 Переработка сульфидных пиритсодержащих материалов с предварительной активирующей обработкой.....	26
1.5.1 Термическая активация.....	27
1.6 Термическое поведение пирита.....	29
1.6.1 Влияние состава пирроотинов на их свойства.....	31
1.6.2 Обжигмагнитное обогащение.....	33
Выводы по разделу 1.....	34
2 Термодинамический анализ образования пирроотинов при обжиге пирита и его смесей с кислородсодержащими соединениями и процесса окислительного растворения нестехиометрических пирроотинов.....	36
2.1 Взаимодействия в железо-серусодержащих системах.....	36
2.1.1 Устойчивость пирита.....	40
2.2 Термодинамика фазовых превращений в системе Fe-S-O.....	43
2.2.1 Термодинамика взаимодействия пирита с оксидами и карбонатами.....	47
2.2.2 Термодинамика окислительного бактериального выщелачивания синтезированных пирроотинов.....	50
Выводы по разделу 2.....	54
3 Кинетические закономерности обжига пирита.....	56
3.1 Характеристика исходного материала.....	56
3.1.2 Термогравиметрические исследования.....	

3.2.1	Кинетический анализ с использованием программы Thermokinetics.....	57
3.2.2	Кинетическая модель разложения пирита при обжиге.....	59
3.2.3	Влияние добавок оксидов и сульфатов железа, крупности пирита и состава газовой фазы на процесс разложения пирита....	67
3.3	Кинетика термического разложения пирита.....	73
	Выводы по разделу 3.....	82
4	Свойства пирроотинов и их поведение при термической обработке.....	83
4.1	Синтез пирроотинов из пирита.....	83
4.2	Свойства синтезированных пирроотинов.....	83
4.2.1	Структура синтезированных пирроотинов.....	83
4.2.2	Магнитные свойства синтетических пирроотинов.....	84
4.3	Мессбауэровские исследования структурных особенностей синтетических пирроотинов.....	85
4.3.1	Электронно-микроскопическое изучение образцов синтетического пирротина.....	89
4.4	Дифференциальный, сканирующий термогравиметрический анализ пирроотинов.....	90
4.5	Определение теплоемкости синтезированных пирроотинов.....	92
4.6	Кинетические закономерности термического поведения пирроотинов.....	94
4.6.1	Исследования пирроотинов в точке Нееля 320 °С.....	94
4.6.2	Кинетическая модель низкотемпературных фазовых переходов гексагонального пирротина.....	97
4.7	Закономерности твердофазного окисления пирроотинов.....	102
	Выводы по разделу 4.....	109
5	Разработка технологических основ пирротинизирующего обжига пиритных материалов и переработки огарков.....	111
5.1	Технологические исследования процесса термического разложения промпродуктов в различных атмосферах.....	111
5.1.1	Характеристика промпродукта.....	112
5.1.2	Термическая обработка промпродукта в вакууме.....	112
5.1.3	Термическая обработка промпродуктов в воздухе.....	116
5.2	Укрупненные испытания по магнитной сепарации продуктов сульфидирующего обжига промпродуктов свинцовой флотации	117
5.3	Математическое моделирование процесса термического разложения пирита.....	120

5.4	Окислительное бактериальное выщелачивание пирротинов.....	122
5.4.1	Исходные материалы и методика экспериментов.....	123
5.4.2	Технологические исследования окислительного бактериального выщелачивания пирротинов.....	125
	Выводы по разделу 5.....	127
	Заключение.....	128
	Список использованных источников.....	130
	Приложение А.....	138
	Приложение Б.....	142
	Приложение В.....	148



## **Нормативные ссылки**

В настоящей диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:

- ГОСТ 4389 – 72 Методы определения содержания сульфатов;
- ГОСТ 23268.14 – 78 Методы определения ионов железа и серы;
- Инструкция № 163 – X Москва, 1979, Унифицированные методы анализа силикатных горных пород с применением комплексонометрии, НСМ (Научный Совет по аналитическим методам);
- СТ РК ГОСТ Р 15.011 – 2005 Патентные исследования

## Обозначения и сокращения

В настоящей диссертации применяются следующие термины с соответствующими определениями, обозначения и сокращения:

- ПВ – плавка Ванюкова;
- КС – кипящий слой;
- атм. – атмосфера;
- Па – Паскаль ( $\text{Н/м}^2$ );
- $\Delta G_T^0$  – свободная энергия Гиббса ( $\text{кДж/моль}$ );
- $\lg K_p$  – логарифм константы равновесия;
- $P_{\text{As}_2}$  – парциальное давление мышьяка, Па;
- $P_{\text{O}_2}$  – парциальное давление кислорода, Па;
- $P_{\text{S}_2}$  – парциальное давление серы, Па;
- С – температура, °С
- ОС – окружающая среда;
- ДТА – дифференциальный термический анализ;
- ДТГ – дифференциальный термогравиметрический анализ;
- ТГ – термогравиметрическая кривая изменения массы;
- ДСК – дифференциальный термогравиметрический сканирующий калориметрический анализ;
- Е – энергия активация ( $\text{кДж/моль}$ );
- масс. % - массовые проценты;
- об. % – объемные проценты;
- ХА – хромель-алюмель;
- ПФЭ – полный факторный эксперимент;
- $S_{bj}$  – дисперсия коэффициентов;
- $S_{\text{восп}}$  – дисперсия воспроизводимости;
- $\chi$  – единица удельной магнитной восприимчивости,  $\cdot 10^{-6}$  СИ/г.

## Введение

**Оценка современного состояния решаемой научно-технологической задачи, обоснование выбранного направления исследований, актуальность темы.** Казахстан является одним из крупнейших производителей цветных металлов. По мере истощения запасов рудного сырья цветной металлургии в переработку все больше вовлекаются сложные по составу пиритные полиметаллические руды. Запасы таких руд в достаточном количестве на ряде месторождений Казахстана (Соколовское, Сарбайское, Лениногорское, и др.). В отвалах накапливаются миллионы тонн пиритных хвостов обогащения, которые содержат значительное количество цветных и благородных металлов, практически безвозвратно потерянных.

Проблема переработки пиритного сырья стоит на втором месте в проблеме минимизации отходов после утилизации вскрышных пород. Поэтому серьезным резервом в повышении производства металлов является переработка труднообогатимых пиритных полиметаллических руд.

**Основание и исходные данные для разработки темы.** Пиритные концентраты содержат значительные количества цветных металлов. Промпродукты обогащения руд цветных металлов разубожены содержащимся в них пиритом. Переработка пиритных концентратов и промпродуктов стандартными пиро- и гидрометаллургическими процессами осложняются необходимостью вывода из процесса большого количества железа, что снижает и даже делает невозможным извлечение цветных металлов. Отделение сульфидов железа в голове процесса позволяет сократить количество и содержание железа в продуктах, направляемых на последующую переработку и получать концентраты пригодные для извлечения серы и железа. Одним из возможных путей переработки пиритсодержащего сырья является его магнитное обогащение после необходимой термической обработки. Высокое содержание пирита в концентратах и в хвостах позволяет проводить термическую обработку (обжиг) без затрат тепла на процесс – в автогенном режиме за счет тепла окисления сульфида.

В периодической и монографической литературе описаны магнитные свойства природных пирроотинов и продуктов разложения пирита. Однако, механизм и кинетика поведения пирита и пирротина при термической обработке в неокислительной и окислительной атмосферах представлены неоднозначно. Уточнение механизма разложения пирита, состава и свойств, получающихся при разложении пирита пирроотинов, поведение нестехиометрических пирроотинов при термической обработке, в процессе выщелачивания, определение технологических путей переработки хвостов

обогащения смешанных полиметаллических руд, содержащих до 50 % пирита, а также цинк и свинец преимущественно в окисленных формах являются задачами для разработки темы.

**Обоснование необходимости проведения научно-исследовательской работы.** В Казахстане имеются огромные запасы пиритсодержащего сырья, получающегося в результате обогащения полиметаллических, медных и железных руд. Эти материалы содержат значительные количества цветных и благородных металлов. Растущая в Казахстане потребность в серной кислоте в связи с развитием производства урана ставит в повестку дня вопрос вовлечения неиспользуемых сегодня пиритных материалов в производство. Обжиг с целью получения серной кислоты приведет к потере цветных металлов, содержащихся в пиритном сырье. Создание рациональной технологии переработки такого вида сырья является актуальной проблемой. Решение этой проблемы позволит не только увеличить производство серной кислоты, извлечь цветные металлы, но и расширить сырьевую базу черной металлургии.

Уточнение теоретических аспектов термического разложения пирита с образованием нестехиометрических пирроотинов, обоснование технологий переработки продуктов разложения являются необходимыми для решения важной проблемы комплексной переработки минерального сырья.

При проведении комплекса научно-исследовательских работ метрологическое обеспечение обеспечивалось применением в исследованиях комплекса физико-химических методов анализа, выполненных с использованием поверенных приборов и средств измерения, а также высокой степенью воспроизводимости результатов при проведении исследований в разных масштабах.

**Цель работы.** Определение путей совершенствования и оптимизации термической обработки пиритсодержащих материалов в среде с ограниченным количеством кислорода для получения пирроотинов, заданного состава.

**Задачи исследования, их место в выполнении научно-исследовательской работы в целом:**

- термодинамические исследования – установление закономерностей поведения сульфидов железа при термической обработке;
- изучение термического поведения и кинетических закономерностей разложения пирита, пирроотинов; установление механизма и лимитирующих стадий процессов разложения пирита и пирроотинов, установление влияния состава пирроотинов на фазовые переходы;
- определение технологических параметров сульфидирующего-пирротинизирующего обжига хвостов свинцовой флотации и магнитного обогащения огарков;

– изучение механизма и кинетики окислительного бактериального выщелачивания нестехиометрических пирротинов.

**Актуальность и новизна темы.** 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 является актуальной проблемой. Решение этой проблемы позволит не только увеличить производство серной кислоты, извлечь цветные металлы, но и расширить сырьевую базу черной металлургии.

В связи с этим актуальным является обоснование и разработка процессов и технологии комплексной переработки пиритного сырья с использованием пирротинизирующего обжига, для чего необходимо определение и уточнение основных физико-химических закономерностей поведения пирита и пирротинов при обжиге, изучение свойств и поведения нестехиометрических пирротинов.

**Научная новизна работы состоит в том, что в ней:**

– снижение температуры Нееля ферромагнитного пирротина (антиферромагнитной точки Кюри) от 320 до 293 °С обусловлено изменением содержания серы в пирротине от 53,9 % ( $\text{Fe}_{0,855}\text{S}$ ) до 52,9 % ( $\text{Fe}_{0,888}\text{S}$ );

– рентгеноструктурными и мессбауэровскими исследованиями установлено, что в результате синтеза пирротина из пирита образуется пирротин со сверхструктурой 2A7C и 3C, что обусловлено составом пирротина и не зависит от скорости охлаждения образцов.

В работе получены следующие научные результаты, отличающиеся научной новизной:

– разложение пирита в вакууме описывается одностадийной кинетической моделью - диссоциация пирита с образованием элементной серы и пирротина, а в воздушной атмосфере - двухстадийной моделью: при 556 °С – с образованием промежуточных кислородсодержащих соединений, при 650 °С - с образованием пирротина и элементной серы с последующим окислением серы кислородом газовой фазы;

– мессбауэровскими исследованиями установлено, что при изменении состава пирротина от  $\text{Fe}_{0,885}\text{S}$  до  $\text{Fe}_{0,855}\text{S}$  в спектрах поглощения количество подрешеток изменяется от 5 до 3;

– фазовый переход пирротина при температуре Нееля описывается двухстадийной кинетической моделью, первая стадия процесса при температурах от 300 до 320 °С – β – переход, вторая стадия при температурах от 320 до 330 °С – непосредственный переход ферромагнетик → антиферромагнетик → парамагнетик;

– теплоемкость пирротинов  $\text{Fe}_{0,855}\text{S}$  –  $\text{Fe}_{0,888}\text{S}$  практически не зависит от состава и составляет при температуре 550 °С 73,30 Дж/моль·°С. С увеличением температуры теплоемкость для пирротинов составов от  $\text{Fe}_{0,855}\text{S}$  –  $\text{Fe}_{0,90}\text{S}$  уменьшается - в интервале температур 600 – 615 °С – 73,20 Дж/моль·°С, при температурах 740 - 783 °С – 71,50 Дж/моль·°С. При температуре Нееля величина теплоемкости синтезированных пирротинов в зависимости от содержания серы (от 53,05 до 53,27 % ат.) уменьшается;

– при окислительно-сульфидирующем обжиге окисленных соединений цинка и свинца пиритом образуются сульфиды цветных металлов и нестехиометрический пирротин состава  $\text{Fe}_{0,892}\text{S}$  -  $\text{Fe}_{0,869}\text{S}$ ;

– процесс окислительного бактериального выщелачивания нестехиометрических пирротинов протекает в 2 стадии: на первой стадии пирротин обогащается железом, а сера удаляется в форме аниона, на второй – обогащенный железом пирротин растворяется с образованием сульфата железа.

Работа координировалась Республиканскими программами:

– «Разработка научных основ и технологий создания новых перспективных материалов различного функционального назначения» (2006-2008 г.г.); «Разработка научных основ высокотемпературного сульфидирования природных и техногенных материалов» № 700Ф.06.

Исследования также финансировались грантом Международного Научно-Технического Центра (ISTC) по Проекту К 464.2, (2004-2007 г.г.), «Переработка рудных и техногенных мышьяксодержащих продуктов с получением малотоксичных соединений мышьяка».

В качестве **объектов исследования** выбраны мономинеральный пирит (99,05 % пирита), синтезированные пирротины из пирита, промежуточный продукт флотационного обогащения свинцово-цинковой руды, состоящий из пенного продукта свинцовой перечистки и хвостов свинцовой флотации.

**Предмет исследования** – изучение поведения пиритных материалов при термической обработке, образование нестехиометрических пирротинов и закономерностей их поведения при обжиге и выщелачивании, и разработка на этой основе технологии переработки пиритсодержащих материалов.

**Методологическая база.** В работе при исследовании кинетических и технологических параметров процесса использованы методы дифференциальной термогравиметрической сканирующей калориметрии,

дифференциально-термогравиметрического анализа – анализатор STA 409 PC/PG компании «NETZSCH»; микроскопического, рентгенофазового, химического и Мессбауэровского анализов; обработка результатов велась с помощью кинетической программы Thermokinetics; изучение термического поведения пирита и пирротина пирита проводилось в вакууме и в воздушной атмосфере, термическая обработка промпродукта проводилась в неподвижном слое в среде кислородсодержащих газов, образующихся при разложении промпродукта (автогенный режим); магнитные исследования выполнялись с использованием каппаметра.

**Основные научные положения и результаты, выносимые на защиту:**

- результаты термодинамического анализа процессов образования нестехиометрических пирроотинов при обжиге пирита и его смесей с кислородсодержащими соединениями;
- результаты термодинамического анализа процесса окислительного растворения нестехиометрических пирроотинов;
- результаты исследований магнитных свойств пирроотинов и анализа кинетической модели фазового перехода в точке Нееля;
- результаты изучения механизма и кинетики процессов термической обработки пирита и пирроотинов посредством дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрических исследований;
- результаты разработки кинетической модели термического разложения пирита в различных атмосферах;
- результаты технологических исследований по обжигу промпродуктов в атмосфере с ограниченным содержанием кислорода;
- результаты укрупненных испытаний обжиг-магнитной технологии переработки хвостов свинцовой флотации;
- результаты изучения механизма и кинетики окислительного бактериального выщелачивания нестехиометрических пирроотинов.

**Практическая ценность работы:**

- полученные в диссертационной работе результаты расширяют и дополняют необходимые для оптимизации технологии сведения об условиях получения и свойствах гексагональных, ферромагнитных пирроотинов;
- результаты по влиянию состава нестехиометрических пирроотинов на температуру Нееля, теплоемкость могут использоваться, как справочные;
- раскрытый механизм и кинетика обжига пирита при ограниченном содержании кислорода в газовой фазе позволяет корректировать параметры обжига на действующих предприятиях, и может быть использован при проектировании новых предприятий, а также в НИР;
- технологические исследования бактериального выщелачивания

пирротинов рекомендуются к использованию в гидрометаллургии сульфидов;  
– технология сульфидирующего-пирротинизирующего обжига хвостов свинцовой флотации, рекомендуется к полупромышленным испытаниям, защищена инновационным патентом № 20508 от 15.12.08, бюл. № 12.

Результаты исследований используются на занятиях курсов «Теория металлургических процессов», «Теория и технология комплексной переработки полиметаллического сырья», «Моделирование и оптимизация металлургических процессов» в КазНТУ имени К.И. Сатпаева.

**Личное участие автора.** Работа является результатом исследовательских работ автора, проведенных в Казахском национальном техническом университете имени К.И. Сатпаева. Основные результаты, изложенные в диссертации, получены автором лично. Диссертант участвовал непосредственно на всех этапах работы: постановке конкретных задач, выборе методик, проведении экспериментов, обработке и обсуждении полученных данных, написании статей.

**Апробация результатов:** основные материалы диссертационной работы докладывались на 6 международных конференциях:

- II-ая международная научно-практическая конференция «Научно-технический прогресс в металлургии» (Темиртау, 2003 г.);
- международная научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов (Алматы, 2003 г.);
- II-ая международная научно-практическая конференция «Горное дело и металлургия в Казахстане. Состояние и перспективы» (Алматы, 2006 г.);
- VI-ой Конгресс обогатителей стран СНГ (Москва, 2007 г.);
- международная научно-практическая конференция «Повышение качества образования и научных исследований» в рамках VI Сатпаевских чтений (Экибастуз, 2007 г.);
- XXIV Международный Конгресс по переработке минерального сырья (Китай, Пекин XXIV IMPC, 2008).



# 1 Аналитический обзор современного состояния проблемы переработки пиритного сырья

## 1.1 Пиритное сырье

Пирит или железный колчедан – минерал, дисульфид железа,  $\text{FeS}_2$ , самый распространенный в земной коре сульфид, имеет огромное техническое значение, являясь в настоящее время главнейшим материалом для добывания сернистого газа [1, 2]. Большое количество пиритных концентратов получают при флотации медно-цинковых и полиметаллических руд [3, 4, 5]. При переработке железо-магнетитовых руд, которые содержат сульфиды железа, меди, цинка, кобальта и других металлов происходят большие потери цветных металлов. 70-80 % сульфидов цветных металлов концентрируются в отвальных хвостах, из которых они успешно извлекаются в виде пиритных концентратов.

Кристаллы пирита в форме куба, пентагон-додекаэдра, реже – октаэдра, иногда встречаются в виде массивных и зернистых агрегатов, в виде аксессуарного минерала присутствуют в изверженных породах. Обычно кристаллы являются существенным компонентом в гидротермальных жилах и метасоматических месторождениях (высоко-, средне- и низкотемпературных) [6, 7, 8]. В осадочных породах пирит встречается в виде зерен и конкреций, например, в черных глинистых сланцах, углях и известняках [9, 10]. Известны осадочные породы, состоящие преимущественно из пирита и кремния. Пирит – один из главных источников получения серы (наряду с самородной серой). В виде зерен и кристаллов распространен в метаморфических сланцах и других железосодержащих метаморфических породах. Месторождения пирита разрабатывают преимущественно для извлечения содержащихся в нем примесей: золота, кобальта, никеля, меди. В некоторых богатых пиритом месторождениях содержится уран (Витватерсранд, ЮАР). Медь извлекается также из массивных сульфидных залежей в Дактауне (шт. Теннеси, США) и в долине р. Рио-Тинто (Испания). Если никеля в минерале больше, чем железа, его называют бравоитом. Окисляясь, пирит переходит в лимонит, поэтому погребенные месторождения пирита можно обнаружить по лимонитовым (железным) шляпам на поверхности [11].

Главнейшие зарубежные месторождения серного колчедана находятся в южной Испании, Португалии, южной Франции, Швеции и Норвегии и Североамериканских Соединенных Штатах (Массачусетс, Нью-Йорк, Виргиния, Джорджия, Нью-Гемпшир). Особенно славятся испанские медистые пириты, а именно сорта: Рю-Тинто (до 51 % серы), С. Доминго, Тарзис и в

последнее время получившие известность, не содержащие меди из Агуас Тенидас (до 53 % серы). Шведский и норвежский пириты тоже принадлежат к числу медистых и замечательны малым количеством мышьяка, которого в большинстве норвежских, равно как и в массачусетских, в Америке и вовсе не содержится. Шведские пириты содержат около 45 % серы и потребляются петербургскими химическими заводами.

Из российских месторождений пирита особенное значение имеют уральские: Сойменская дача близ Кыштымских заводов, Калитинское месторождение близ Верхнеисетских заводов, берега Кушайвы и т.д. Большинство этих колчеданов содержат от 1 до 5 % меди и весьма богаты серой. Мощные залежи известны также во многих местах на Кавказе, далее пласты его находятся в Рязанской и Тульской губерниях и в Донецком крае. Кроме камерного производства серный колчедан идет для получения железного купороса, серы. Остатки от обжига его на серную кислоту идут для добывания меди; в отсутствии же последней и вообще при более чистых сортах пирита (Агуас Тенидас) могут с успехом служить для добычи чугуна и даже стали (при бессемеровании в присутствии марганца). Большое количество пиритных концентратов получают при флотации медно-цинковых и полиметаллических руд. Заметные количества пирита содержатся и в бокситах, из которых извлекаются в виде концентрата [11].

Развитие металлургического производства предопределяет вовлечение в переработку труднообогатимых руд. Это приводит к снижению качества получаемых концентратов, увеличивает потери цветных металлов с пром-продуктами и хвостами, в которых концентрируется пирит. Комплексное использование минерального сырья предопределяет вовлечение в переработку не только кондиционных концентратов, но и хвостов обогащения.

Большое разнообразие пиритсодержащих материалов, содержащих до 0,5 % меди, 0,5 -2,0 % цинка, 0,5 % кобальта, заметные и даже значительные количества других цветных и благородных металлов [12], наличие их крупных ресурсов обусловили широкое развитие исследований по изысканию рациональных и эффективных путей их комплексного использования.

В настоящее время большая часть пиритных концентратов используется для производства серной кислоты, что приводит к накоплению огромных количеств пиритных огарков.

Необходимость и острота проблемы комплексного использования пиритов показаны в таблице 1.

Таблица 1 - Относительная ценность различных компонентов сульфидных руд, %

Тип сульфидных руд	Главные					Попутные (Au, Ag)	Прочие (редкие)
	Cu	Zn	Pb	Fe	S		
Полиметаллические руды, среднее по месторождениям	13,4	22,0	34,4	5,3	7,9	3,9	8,1
Медно-колчеданные руды Урала	22,4	9,1	–	19,7	27,0	3,9	17,9
Медные колчеданы	14,5	1,3	–	30,3	23,8	7,6	13,5
Медно-цинковые колчеданы	10,6	10,9	–	33,7	20,8	8,5	15,5

Как видно, ценность цветных металлов, серы и железа в пиритном сырье соразмерна. Организация комплексной переработки медных руд позволит в 1,7 раза увеличить общую ценность товарной продукции. С позиций безотходной технологии комплексная переработка пиритов стоит на втором месте в проблеме минимизации отходов после утилизации вскрышных пород [13].

Цветные металлы в пиритсодержащих продуктах чаще присутствуют в виде сульфидов, но иногда и в виде окисленных соединений (например, свинец, цинк). Наиболее характерный медьсодержащий минерал - халькопирит. Содержание никеля в пиритсодержащих продуктах в основном зависит от содержания в них пирротина.

Для переработки пиритсодержащих материалов могут быть применены прямые и комбинированные технологии, включающие предварительную подготовку исходного сырья различными способами.

Таким образом, переработка пиритных концентратов с извлечением из них цветных металлов и подготовкой оксидов железа к доменному производству является важнейшей задачей металлургии, позволяющей повысить комплексность использования сырья, расширить сырьевую базу черной и цветной металлургии.

## **1.2 Методы прямой переработки пиритсодержащих материалов и пиритных огарков**

К прямым методам переработки пиритсодержащих материалов относятся: плавка, выщелачивание.

### **1.2.1 Плавка пиритсодержащих материалов**

Пирометаллургические методы переработки находят применение для пиритсодержащих материалов, чистых по цветным металлам, либо содержащих значительное (до нескольких процентов) количество меди. Переработка медьсодержащих колчеданных руд осуществляется методами пиритной, полупиритной и усовершенствованной пиритной плавки. В результате плавки медь и благородные металлы концентрируются в штейне, который перерабатывается стандартными методами: сера извлекается либо в виде серной кислоты, либо в виде элементной; мышьяк распределяется между штейном, шлаком и возгонами. Железо при плавке теряется со шлаками [14-15].

Финская фирма Оутокумпу использует для переработки чистых пиритных концентратов технологию, включающую плавку концентратов во взвешенном состоянии в зоне сжигания топлива, грануляцию штейна в воде, обжиг гранулированного штейна в окислительной и затем в восстановительной атмосфере. Газы, получаемые при плавке, перерабатываются с получением элементной серы, газы, получаемые при окислительном обжиге, используются для получения серной кислоты, а огарок восстановительного обжига используется в качестве сырья черной металлургии. Финскую плавку на сегодня можно считать самым распространенным в промышленности и наиболее технологически и аппаратурно отработанным автогенным процессом плавки сульфидных концентратов [16].

Не удовлетворяет технологическим требованиям плавка медных концентратов, содержащих большое количество серы и мышьяка. В целях устранения ряда недостатков, связанных с содержанием повышенных количеств серы, компания ИНКО запатентовала способ переработки медных концентратов плавкой во взвешенном состоянии предварительным частичным обжигом концентрата.

В настоящее время основным способом получения черновой меди при переработке медных рудных сульфидных концентратов является технология, включающая плавку на относительно богатый медный штейн с последующим окислением штейнов в конверторах Пирс-Смита с применением воздушного

дутья. Основными недостатками существующей технологии конвертирования является дороговизна утилизации серы из бедных по SO<sub>2</sub> конвертных газов и большое количество ковшевых оборотов, возникающее вследствие значительного объема перерабатываемых штейнов и образующихся шлаков. С целью ликвидации указанных недостатков ОАО «Кольская горно-металлургическая компания» и «Институт Гипроникель» разработали технологию непрерывного конвертирования твердых (гранулированных) медных штейнов и маложелезистых сульфидных концентратов с получением черновой меди. В качестве пирометаллургического агрегата для реализации процесса предлагается двухзонная печь Ванюкова. Особенно актуально внедрение данной технологии на Медном заводе Норильского комбината, так как существующая технология конвертирования медных штейнов в конверторах Пирс-Смита делает утилизацию низкоконцентрированных по диоксиду серы газов практически невозможной [17].

### 1.2.2 Прямое выщелачивание

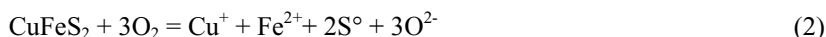
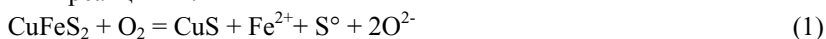
Технологические показатели прямого выщелачивания сульфидных пиритсодержащих концентратов в большой степени зависят от типа растворяемого минерала. Для различных месторождений отмечается различие в растворимости даже одинаковых минералов. Установлено [18], что сульфиды р-типа растворяются при окислительном выщелачивании без осложнений, растворение же сульфидов п-типа требует определенных и жестких условий. Последовательность выщелачивания некоторых минералов в различных растворителях имеет вид:

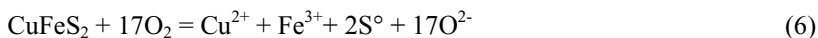
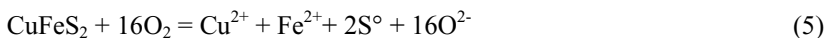
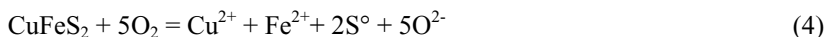
в аммиачных растворах  $\text{CuS} > \text{CuFeS}_2 > \text{FeS}_2 \approx \text{FeS}$ ,

в кислых растворах  $\text{FeS} > \text{CuFeS}_2 > \text{FeS}_2 \approx \text{CuS}$

Абсолютное большинство процессов выщелачивания пиритсодержащих материалов основано на окислении иона серы или до элементного состояния, или до сульфат-иона. В некоторых случаях возможно образование сульфат-иона, полиитионата и других соединений. Образование сероводорода возможно лишь при применении концентрированных кислот.

На примере халькопирита реакции окисления высших сульфидов в водных растворах могут быть представлены следующими упрощенными химическими реакциями:





Активирующая реакция (1) использует растворы сульфата меди, реакции (2) и (3) - сульфат оксида железа и являются характерными для Цимет и Кипрус Майнз процессов [19]. Реакции (4) и (5) осуществляются в кислых средах. Реакция (4) используется в процессах Шеррит Гордон и Лурги-Миттерберг [20]. Для осуществления реакции (6) в качестве окислителя применяют кислород, азотную кислоту, хлор и т.п., или проводят анодное окисление [21].

Наиболее широкое применение нашли сульфатные растворы, т.к. они дешевы, хорошо сочетаются с перерабатываемым сырьем, в них хорошая растворимость ряда металлов, имеется селективность в поведении примесей.

Хлоридные растворы также дешевы, легко регенерируются, в них более высокая растворимость всех металлов, но хлоридные растворы требуют более дорогой коррозионной защиты оборудования.

Самым распространенным окислителем является кислород. Для повышения его окислительной способности процессы проводят при повышенном давлении кислорода, одновременное увеличение температуры позволяет повысить скорость процесса. Процесс автоклавной переработки пиритных и пирротиновых концентратов освоен промышленностью [22]. Широкое развитие получают электрохимические способы окисления пиритных и арсенопиритных материалов и продуктов их плавки [23, 24].

В ряде работ установлено положительное влияние активации исходного сульфидного концентрата перед автоклавным выщелачиванием.

Для ускорения процессов окисления предлагаются процессы с предварительным обжигом [25].

Обобщая сказанное, можно отметить, что в процессах выщелачивания пирит разлагается труднее пирротина. Предварительная активация ускоряет процесс растворения. В результате выщелачивания железо обычно остается в кеке или в виде оксидных соединений, или в форме пирита.

### 1.3 Гидрометаллургическая переработка пирротинов

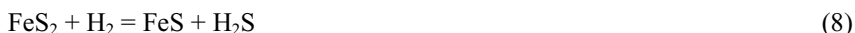
Принципиальная схема переработки пирита с использованием кислотного выщелачивания дана в работе [26]. Схема включает термическую диссоциацию пирита, растворение полученного пирротина в кислоте, электролиз полученного раствора с получением металлического железа и регенерацией кислоты. При выщелачивании цветные металлы концентрируются в кеках, а выделяющийся сероводород перерабатывается на элементную серу. Присутствующие в пиритном сырье цветные металлы ведут себя в процессе переработки различным образом. При выщелачивании сульфиды меди остаются в кеках. На этом свойстве сульфидов меди основаны, в частности, методы селективной кислотной переработки медно-никелевых штейнов, при которой штейны обрабатываются соляной или серной кислотой, в раствор переходят железо, никель, кобальт, а медь остается в нерастворимом остатке.

Комплекс работ по изучению солевого и кислотного выщелачивания сульфидных концентратов и штейнов проведен в институте металлургии и обогащения и в Иркутском горно-металлургическом институте [27]. Исследованиями установлено, что лучшими растворителями являются растворы солей трехвалентного железа и соляной кислоты. Эксперименты, проведенные с пиритным концентратом показали, что диссоциация пирита в вакууме при 850 °С позволяет извлечь до 50 % серы в газ за 30 мин. Обработка пирротинизированного огарка в соляной кислоте (97 г/л) в течении двух часов позволила извлечь в раствор 99,3 % железа.

При кислотной переработке материалов, состоящих из низших сульфидов железа и цветных металлов, получают продукты, из которых могут быть комплексно извлечены ценные компоненты. Сера при выщелачивании переходит в газ в виде сероводорода» и может быть извлечена в виде элементной с помощью процесса Клауса. Технология получения серы из сероводорода может быть с успехом использована как для богатых, так и для бедных по содержанию сероводорода газов. Технология, использующая термическую диссоциацию и кислотное растворение продуктов, может быть использована не только для пиритного сырья. В Канаде разработан процесс для переработки халькопиритного сырья, основанный на предварительной термической обработке (активизирующий обжиг) с последующим выщелачиванием [28]. Термическая обработка проводится в два приема. Часть материала обрабатывается в окислительной атмосфере по реакции 7:



другая часть обрабатывается водородом (8):



Газы обеих стадий идут на получение элементарной серы. Огарок подвергается трехстадийному селективному выщелачиванию.

Для переработки пирротинового сырья (природного или полученного при термической диссоциации пирита) помимо кислых методов может быть использована технология автоклавного выщелачивания.

В Швеции разработан способ гидрометаллургической сернокислотной переработки пиритного и халькопиритного сырья в автоклаве при температуре 110 °С с добавкой в пульпу медного скрапа для активации процесса. Результаты непосредственного автоклавного выщелачивания пиритных и пирротиновых концентратов показали, что комплексность и эффективность их использования обеспечиваются предварительным термическим разложением пирита исходного сырья на пирротин и элементарную серу [29].

По технологии Шеррит Гордон Майнз в целях активации исходных материалов, руды или концентраты, содержащие пирит, подвергаются термическому разложению при температуре 700-815 °С с получением пирротина и элементарной серы. Разложение идет в присутствии паров воды. В процессе разложения выделяются 40-45 % серы, 85 % которой в элементарном виде, 10 % в виде сероводорода и 5 % - сернистого ангидрида. Реакция разложения пирита начиналась при 649 °С, достаточная для последующей переработки активация огарка достигалась при температуре 704 °С, когда атомное отношение серы к железу достигало 1,2, вместо 2 в исходном пирите. Полученный пирротин окисляется в автоклаве при 110°С под давлением 10,5 атм. в течение 1,5 часа, в результате чего сера извлекается в элементарную на 70 %. Очищенный раствор сульфата железа подвергается автоклавному окислению и гидролизу. Обжиг осадка гидрата и основного сульфата железа при 760-1040 °С позволяет выжечь серу до ее остаточного содержания 0,5-0,01 %. Прибыль по извлечению цветных металлов по этой технологии соизмеряется с прибылью от извлечения железа и серы [30].

Термическая активация сульфидных руд рекомендуется и для процессов бактериального выщелачивания.



### 1.3.1 Бактериальное выщелачивание пирротинов и пирита

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 *thibacillus 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* [31]. 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 ( $\text{Fe}^{3+}$ ) вместе с избытком серной кислоты. Роль этих бактерий состоит главным образом в окислении сульфата железа ( $\text{Fe}^{2+}$ ) до сульфата ( $\text{Fe}^{3+}$ ) после того как сульфат железа ( $\text{Fe}^{2+}$ ) 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 [32].

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.

### 1.3.2 Окислительный обжиг пиритных концентратов

Наиболее распространенной промышленной технологией переработки пиритного сырья во всех промышленно развитых странах мира является его окислительный обжиг, имеющий целью извлечение серы в виде сернистого ангидрида, используемого для производства серной кислоты. Окислительный обжиг пиритных концентратов проводится преимущественно в печах кипящего слоя при температуре 750-850°C. Содержание в газах сернистого ангидрида 10-15%; содержание серы в огарках 1,5-3,0%; десульфуризация 97-98%; удельная производительность печей 20 т/м<sup>2</sup>сут [33]. Обжиг пиритиновых концентратов в кипящем слое проводят при температуре 800 - 900°C [34]. При таких же температурных условиях ведут обжиг медных концентратов [35]. Содержание сернистого ангидрида в газах зависит от обогащения дутья кислородом.

Усовершенствование процесса окислительного обжига пиритного и пирротинового сырья направлено на повышение производительности обжиговых печей, повышение качества получаемых продуктов, более полное использование кислородного дутья, улучшение теплоэнергетических показателей обжиговых печей. Повышение температуры обжига с 750-800°C до 1040-1060°C значительно интенсифицирует процесс, способствует более полному извлечению серы, уменьшает пылеунос, крупность продуктов обжига при этом увеличивается [36].

Интенсификация обжига достигается при увеличении скорости дутья в слое; увеличению времени пребывания материала в зоне обжига при этом может способствовать использование циклонов возврата и подача в слой укрупненного исходного материала [37, 38].

Имеется большое количество предложений по извлечению серы из пирита при окислительном обжиге не только в виде сернистого ангидрида, но и в виде элементной серы. При этом либо процесс осуществляется стадийно, и тепло газов стадии окисления используется в качестве теплоносителя на стадии диссоциации пирита, либо сернистый ангидрид рециркулирует в зону обжига и происходит образование серы по реакции [39]:



В способе [40] предусмотрена отгонка лабильной серы пирита на 1-ой стадии, отгонка мышьяка и свинца в потоке неоокисляющего газа на 2-ой стадии и окислительный обжиг материала на 3-ей стадии.

Патент Англии [41] предлагает три варианта для извлечения серы из флотационных пиритных концентратов. По первому из них пирит поступает в восстановительную зону совместно с восстановителем. При температуре 600-900°C происходит отгонка серы из пирита и восстановление до элементной серы сернистого ангидрида, поступающего из зоны окислительного обжига, где окисляется пирротиновый продукт, образовавшийся из пирита в восстановительной зоне. Второй и третий вариант этого способа отличаются тем, что зона восстановления газов отделена от зоны диссоциации пирита и аппаратурно оформлена в виде кипящего слоя из зернистого восстановителя, расположенного либо над зоной диссоциации, либо над зоной окисления пирротина.

В [42] описана технология получения элементной серы в циркулирующем потоке сернистого ангидрида. Фирмой «Брунсвик» в Белледуне (Канада) разработан способ комплексной переработки пиритного

сырья с получением элементарной серы, железосодержащего продукта и цветных металлов. Исходное сырье обжигается в печах кипящего слоя при 704-816 °С 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 значительное количество цветных металлов.

### 1.3.3 Хлорирование пиритных огарков

Наиболее отработанным в лабораторном и промышленном масштабах способом комплексной переработки пиритных огарков является их хлорирование (низкотемпературное и хлоридвозгонка).

Крупнейшим предприятием по переработке отходов пиритсодержащего сырья является Дуйсбургский завод в Германии. Практика показывает, что при низкотемпературном хлорировании извлечение цветных металлов в товарную продукцию составляет, %: Fe – 80, Cu – 80, Zn – 75, Cd– 40. Извлечение кобальта, при его содержании в огарках 0,1 % составляет 50 % [43].

На территории СНГ вопросами низкотемпературного хлорирования занимались Гинцветмет, НИУИФ, Уралмеханобр и др. [44]. В институте Уралмеханобр была изучена технологическая схема, включающая: окислительный обжиг (для сырья, содержащего более 10 % серы); низкотемпературный хлорирующий обжиг в кипящем слое; выщелачивание прохлорированного огарка; флотацию кека (при содержании в нем менее 60% железа); извлечение цветных металлов из раствора.

Эта технология была опробована для переработки ряда концентратов и огарков различного состава. Окислительный обжиг проводился в режимах принятых для сернокислотного производства. Хлорирующий обжиг проводился при 580-620 °С, огарки выщелачивались смесью соляной и серной кислот концентрацией 15–25 г/л. В кеках после выщелачивания содержалось 0,03 – 0,10 % меди и 0,04 – 0,15 % цинка, что соответствует их извлечению в раствор в пределах 85 – 90 и 75 – 96 % соответственно [45].

Высокотемпературный хлорирующий обжиг, основанный на отгонке хлоридов цветных и благородных металлов при высокой температуре, был разработан в Уральском индустриальном институте им. С.М. Кирова. Применительно к пиритным огаркам сущность метода заключается в том, что исходные огарки, смешанные с хлоринатором (хлорид кальция) подвергаются обжигу при температуре выше 1000 °С, в результате чего происходит

образование и отгонка летучих хлоридов цветных и благородных металлов. Хлоридные возгоны перерабатываются гидрометаллургическим путем, а железосодержащий огарок является сырьем черной металлургии [46].

В Тобато фирмой «Кова Сейко» (Япония) создан металлургический комплекс по переработке пиритных концентратов. Шихта, состоящая из пиритных огарков (20 % от загрузки), некоторого количества сульфата железа и пиритных концентратов, перемешивается в смесителе, куда подается вода, и направляется на окислительный обжиг в печах кипящего слоя при температуре выше 900 °С. Отходящие газы с содержанием 12,5 % двуоксида серы после котла-утилизатора используются для получения 98 % серной кислоты. Огарки охлаждаются до 360 °С, увлажняются до 11–12 % 40 % раствором хлористого кальция, измельчаются до содержания класса – 0,044 мм 80 % и затем гранулируются до крупности 12-15 мм. Высушенные до влажности 0,5 % они обжигаются в окислительной атмосфере при 1250 °С во вращающейся печи. Газ из печи направляется на сухие и мокрые электрофилтры и выбрасывается в атмосферу. Растворы из башен возвращаются в цикл, а некоторое количество после насыщения выводится для извлечения цветных металлов. Окатыши с содержанием 61 – 62% железа используются в доменном производстве [47].

Таким образом, хлоридные возгоны перерабатываются гидрометаллургическим путем, а железосодержащий огарок является сырьем черной металлургии. Использование предварительного окускования шихты позволяет получить продукт, непосредственно пригодный для доменной плавки.

#### **1.4 Магнетизирующий обжиг огарков**

Высококачественное сырье для черной металлургии должно содержать не менее 65-67 % железа и в этой связи из пиритного сырья целесообразно удаление пустой породы. Эта задача может быть решена не только магнитной сепарацией огарков, но и плавкой исходного концентрата, в результате которой пустая порода переходит в шлак. Финская фирма "Оутокумпу" для переработки чистых пиритных концентратов использовала с 1962 года технологию, включающую плавку концентратов во взвешенном состоянии, грануляцию штейна в воде и обжиг гранулированного штейна в окислительной атмосфере. Газы, получаемые при плавке, перерабатываются с получением элементной серы; газы, получаемые при окислительном обжиге, используются для получения серной кислоты, а огарок используется в качестве сырья черной металлургии. Исходный концентрат содержит 45,7 % железа; 49,1 % серы; 0,1 % цинка; 0,05 % меди и 0,016 % мышьяка. Окислительный обжиг

гранулированного штейна проводится при температуре около 1000 °С. Огарок содержит 66,1 % железа; 0,3 % серы; 0,13 % цинка и 0,08 % меди. Обжиговый газ содержит 8,9 % сернистого ангидрида и 6,0% кислорода [48]. Для понижения содержания серы проводят восстановление огарков водородом [49].

На заводе Коппер Клифф компании ИНКО (Канада) пирротиновые концентраты, содержащие, %: 57,0 железа; 35,0 серы; 0,75 никеля; 0,05 меди и 0,6 г/т металлов платиновой группы подвергаются окислительному обжигу в печах кипящего слоя при 1143 К. Магнитная фракция огарка после сепарации выщелачивается аммиачно-карбонатным раствором, в который извлекается 95 % никеля, 90 % меди, 75 % кобальта и 2 % железа. Железистый кек гранулируется в смеси с известью и бентонитом, сушится и прокаливается. Окатыши, содержащие 65 % железа; 0,15 % никеля; 0,01 % кобальта; 0,01 % меди, используются в доменном производстве для получения чугуна. На заводе ежегодно перерабатывают 1250 тыс.т. пирротинового концентрата и получают 850 тыс. т. окатышей, содержащих 66 % железа; 0,005 % серы и 0,15 % никеля, 8 тыс. т. оксида никеля, содержащего 77 % никеля и 700 тыс.т. серной кислоты. Извлечение никеля в товарную продукцию составляет менее 90 % [50].

В промышленных условиях обжигмагнитный способ обогащения осуществлен на заводе в городе Рудняны (Чехия). На заводе Рудняны работает одна вращающаяся печь. Производительность печи около 450 т/сутки. В качестве топлива используется мазут. Обжигмагнитному обогащению на заводе подвергается руда, содержащая 32,6 % Fe, 0,2-0,25 % Cu, 3,5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 9,9 % SiO<sub>2</sub>, 1,9 % S. обожженная руда охлаждается водой в барабанном охладителе, который затем переходит в планетарный охладитель, оснащенный на разгрузочном конце сеткой. Надрешеточный продукт охладителя подвергается измельчению в молотковой дробилке до 4 мм и транспортируется в бункер подрешетного продукта. Оба класса подвергаются сепарации на сухих магнитных сепараторах типа Гумбольдт [51].

Обжигмагнитный цех Аньшаньского комбината (КНР) состоит из 30 шахтных печей, сооруженных батареями по 13-17 агрегатов. На обжиг поступает руда крупностью не более 100 мм, класса – 12 мм по технологическим условиям должно быть не более 15 %. Гематитовая руда, идущая на обжиг содержит 28-33 % Fe и от 3 до 10 % закиси железа.

Для получения степени магнетизации 90 – 105 % в печах поддерживают следующий температурный режим: в камерах горения 1100 – 1200 °С, в зоне нагрева 700 – 900 °С, в зоне восстановления 550 – 650 °С. В качестве топлива для нагрева руды использовалась коксодоменная смесь. По схеме обжигмагнитного обогащения на Аньшаньском комбинате получены концентраты, содержащие 60,05 % Fe при извлечении 67,3 %. Отвальные

хвосты содержат 17,64 % железа. Высокое содержание железа в хвостах объясняется неравномерным обжигом крупных и мелких кусков руды, а сравнительно низкое качество концентрата является следствием магнитной флокуляции обожженной руды [52].

Фирма Монтекатини (г. Фоллоника) разработала следующую технологическую схему: обжига пиритной руды, содержащей 35-39 % S и 35-39 % Fe, в четырех параллельных линиях реакторов кипящего слоя. В результате обжига ежедневно производится 2200 т 100 %-ной серной кислоты, 570000 квт·ч электроэнергии (из тепла отходящих газов) и 1500 т горячих гематитовых огарков; восстановления горячих гематитовых огарков до магнетита в 4 параллельных линиях реакторов КС; обогащения магнетита сухой и мокрой магнитной сепарацией с получением 1100 т в сутки концентрата с содержанием железа около 67 % и влажностью 12 %; окомкования концентратов во вращающемся барабане, обжига окатышей на конвейерной колосниковой решетке с получением 1100 т в сутки высокосортных окатышей с содержанием железа 66-67 %.

Как уже отмечалось выше, обожженные продукты направляются на магнитное обогащение. Отделение магнитного обогащения состоит из 2 секций: первая – для сухого обогащения крупной фракции на сепараторах Мортсел – Сала и вторая – для мокрого обогащения тонких продуктов циклона и измельченных промпродуктов сухой сепарации на сепараторах с постоянными магнитами и низкой напряженностью магнитного поля фирмы Сала (Швеция). Общее извлечение железа свыше 93 %, среднее содержание железа в обожженных окатышах 66 %, серы 0,01 %, содержание цветных металлов незначительное. Работа промышленной фабрики в Фоллонике показала, что обогащение пиритных огарков, полученных в результате магнетизирующего обжига в КС, возможно с технической и экономической точек зрения [52, 53].

## **1.5 Переработка сульфидных пиритсодержащих материалов с предварительной активирующей обработкой**

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 элементарной серой, частичный окислительный обжиг, обжиг намертво, сульфатизирующий обжиг, обжиг-спекание-плавка с содой и поташом.

Рассмотрим основные методы активирующей обработки и способы переработки полученных материалов.

### 1.5.1 Термическая активация

При нагреве высшие сульфиды, такие как пирит (марказит), арсенопирит, халькопирит и др. разлагаются с выделением элементарной 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):



Предложены различные варианты технологий с использованием активирующего диссоциирующего обжига [54].

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 [55]. 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  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{CS}_2$ .

Имеются предложения по осуществлению термической диссоциации брикетированного пиритного сырья в шахтном реакторе, обогреваемом продуктами сжигания конверсированного природного газа [56]. 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 [57]. 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 [58] предусматривает при окислительном обжиге пиритного сырья в многоподовой печи подавать ограниченное количество воздуха на верхние поды для отгонки части серы в виде элементной. 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 элементной, а остальной в виде сернистого газа.

Канадским патентом [59] 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  $\text{Cu}_5\text{FeS}_3$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{FeS}$  из минералов, присутствующих в концентрате. На верхних шести подах окислительной зоны печи температура возрастает (сверху вниз) от 450-470 до 655-680°C. Концентрация кислорода в отходящем газе 1-6 об. %. В восстановительной зоне поддерживают температуру в пределах 680-705°C и отношение  $\text{H}_2$ : ( $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{S}$ ) равно 0,05. Ход процесса термоактивации контролируют по изменению магнитной восприимчивости материала, отбираемого с различных подов печи.

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

В работе [60] представлены результаты механохимической диссоциации сульфидов при механической обработке. При определенных условиях 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 [61]. Высокая стоимость активации и отсутствие высокопроизводительной аппаратуры для крупнотоннажных процессов не позволяет пока перейти к промышленному использованию механических способов активирования сульфидов.

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.

## **1.6 Термическое поведение пирита**

Термическое разложение пирита может быть осуществлено при сравнительно низких температурах – 600-700 °С. В результате термической диссоциации пирита отгоняется 45 – 50 % серы и образуется пирротин, обладающий более высокой реакционной способностью, чем пирит, что позволяет эффективно перерабатывать продукты диссоциации различными приемами. Однако процесс термического разложения пирита описан неоднозначно и требует дальнейших уточнений.

Поведение сульфидов железа при термической обработке в различных средах изучалось многими авторами. На термограммах пирита, полученных в атмосфере азота и углекислого газа зафиксированы один при 650-750 °С или

два при 540 и 660 °С [62] или даже три последовательных эндотермических эффекта при 420-500, 530-580 и 640-690 °С [63].

Наличие последовательных эндотермических эффектов связывается со ступенчатостью диссоциации пирита - сначала до высокосернистого пирротина, затем до троилита. Есть мнение, что первые два эффекта связываются с присутствием окисленных фаз, в работе [64] эндотермические эффекты при 455-480 °С и 550-580 °С считаются предшествующими диссоциации основной массы пирита и связываются: первый – с удалением примесей, дефектностью решетки или удалением газовой-жидких включений, а второй - с наличием неэквивалентной серы на поверхности зерен, которая может образовать пленку на поверхности минерала, ответственную за эффект при 550-580 °С. Эндотермические эффекты на термограмме пирита в окислительной среде расшифровываются как "...сложные процессы диссоциации пирита и новых соединений, образующихся при окислении пирита; реакции взаимодействия вновь образованных соединений и пирита..."

Результаты исследований по кинетике термической диссоциации пирита также разноречивы. В работе [65] отмечено уменьшение скорости диссоциации с увеличением размера зерен, в работе [66] установлено, что изменение крупности пирита в пределах 0,05-1,0 мм на скорость диссоциации практически не оказывает влияния. Авторы работ [62-65] считают, что диссоциация пирита протекает в кинетическом режиме, в работах [1,67] говорится о постепенном увеличении диффузионного сопротивления по мере протекания реакции. Также имеются предположения, что на скорость диссоциации пирита сильнее всего влияет температура, а крупность частиц и скорость газа теплоносителя не оказывают заметного влияния.

Результаты изучения кинетики диссоциации пирита, полученные различными авторами, в значительной степени отличаются. Значение энергии активации процесса по разным данным, находятся в пределах 332,07 - 125,25 кДж/моль. В работе [68] отмечено изменение энергии активации с 385,6 до 141,72 кДж/моль при изменении степени разложения от 20 до 55 %. Другие авторы [1] отмечают, что энергия активации уменьшается с 39,8 до 7,84 кДж/моль при изменении степени превращения от 25 до 70 %.

Анализ литературных данных свидетельствует о том, что в работах неоднозначно описано поведение пирита и пирротина в окислительной и неокислительной атмосферах. Нами не найдены данные по механизму и кинетике разложения пирита и пирротина в присутствии кислорода в газовой фазе, по поведению пирита в присутствии окисленных соединений цветных металлов, по зависимости магнитных свойств пирротина от его состава при повышении температуры. Нет единого мнения о лимитирующих стадиях

процесса. Таким образом, процесс термической диссоциации пирита остается во многом неясным и требует дальнейшего изучения.

### 1.6.1 Влияние состава пирротинов на их свойства

Приведенные выше данные позволяют судить об эффективности использования термической диссоциации пиритного сырья как головной операции при комплексной переработке. Условия и показатели переработки пирротинизированного продукта термической диссоциации должны зависеть от свойств пирротина, которые в свою очередь зависят от состава. Если при переработке природного пирротинового сырья его состав является фиксированным, то при переработке операция термической диссоциации пирита позволяет получить продукт различного состава и различных свойств.

В работах [69-70] приведены диаграммы состояния железо-сера, на которых пирротину соответствует обширная область гомогенности. Граница области гомогенности пирротина со стороны железа ограничивается моносulfидом железа [71], граница области гомогенности со стороны серы соответствует содержанию серы в пирротине 55,2 ат. % при 743 °С, 55,15 % при 890 °С, 55,07 % при 1000 °С [72-73]. При температуре ниже 743 °С ширина области гомогенности уменьшается и в интервале температур 630-715 °С содержание серы в пирротине, соответствующем границе области гомогенности может быть, определено по уравнению (12):

$$X = 47,44 + 0,01t \quad (12)$$

где X – содержание серы в пирротине,  
t – температура, °С.

Фазовые отношения при высоких температурах ( $t > 320$  °С) определены рядом исследований [70]. Интересующая нас "пирротиновая область" составов содержит однофазное поле, где существует пирротиновый твердый раствор  $Fe_{1-x}S$ . Считается, что уменьшение отношения металл/анион в sulfиде сопровождается лишь увеличением числа пустых катионных позиций (вакансий) в решетке, задаваемой плотнейшей гексагональной упаковкой анионов серы. Другими словами,  $Fe_{1-x}S$  - это твердый раствор вычитания, т.е. структура, в которой часть катионных позиций (x) пустует. Это обстоятельство оправдывает выбранный способ записи для выражения состава пирротинов  $Fe_{1-x}S$  - в противовес иногда употреблявшейся ранее альтернативной форме  $FeS_{1+y}$  или указанию содержания железа в атомных процентах. Она сохраняет свою

индивидуальность в очень широком диапазоне составов - из стехиометрического FeS можно удалить более 15 % всех катионов, а структура сохранит устойчивость. Вышесказанное указывает на образование непрерывного ряда нестехиометрических пирротинов с недостатком серы.

В настоящее время могут быть выделены три отчетливо различающиеся структурные разновидности пирротинов. Две из них были определены при исследовании стехиометрических фаз как FeS и Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>. Третий тип структур характерен для «промежуточных гексагональных пирротинов», которые принято рассматривать как твердый раствор, состав которого варьирует в относительно широких пределах. Этим пирротинам свойственны разнообразные сверхструктурные модификации, многие из которых, очевидно, метастабильны.

Свойства пирротина на металлической и серной границах области гомогенности различаются весьма существенно. Исследованиями А.В. Ванюкова, В.П. Быстрова и др. показано, что давление диссоциации сульфидов, расположенных на различных краях области гомогенности различаются на несколько порядков. В частности для пирротина это различие составляет 5-7 порядков [74] Аналогичные результаты получены и для сульфидов в системах медь-сера [75] никель-сера [76]. По мере обогащения пирротина серой происходит резкое уменьшение активности железа и увеличение активности серы. Определено, что плотность пирротина на серном краю области гомогенности ниже, чем на железном, и относительное изменение плотности в интервале 750 – 920 °С равно в среднем 5,8 % [77]. Скорость окисления высокосернистых пирротинов значительно выше, чем у стехиометрического моносульфида железа.

Различие в поведении пирротинов разного состава проявляется и при выщелачивании. Растворение высокосернистых пирротинов в серной кислоте происходит значительно медленнее, чем низкосернистых. Состав пирротинов определяет их магнитные свойства [78].

Анализируя двойную диаграмму, железо-сера, можно сказать, что в процессе термической диссоциации пирита в изотермических условиях по мере отгонки серы конденсированная фаза изменяет свой состав, переходя из области гомогенности пирита в двухфазную область пирит-пирротин и затем в область гомогенности пирротина. Состав продукта диссоциации пирита в этом случае должен зависеть от того, какое количество серы будет отогнано, т.е. от степени диссоциации пирита. Одна и та же степень диссоциации пирита может быть достигнута при различных условиях (температура, продолжительность), что может в свою очередь сказаться на свойствах получаемого продукта за счет различной степени развития процессов, происходящих при диссоциации. Все

это на наш взгляд, должно позволить, изменяя условия диссоциации пирита, получать пирротинизированные продукты различные по составу и свойствам, т.е. управлять свойствами пирротинизированного материала и показателями его последующей переработки.

### 1.6.2 Обжигмагнитное обогащение

Различие магнитных свойств пирротина и сульфидов цветных металлов лежит в основе технологии, разработанной в Химико-металлургическом институте АН КазССР [1, 79]. Термическая диссоциация пирита в интервале температур 700-1000 °С позволяет получить пирротин с ярко выраженным ферромагнетизмом.

Магнитная сепарация пирротинизированного продукта позволяет извлечь до 85 % свинца, 83 % цинка и 80 % меди в немагнитный продукт и 85-95 % железа в магнитную фракцию. Магнитная фракция (пирротиновый концентрат) подвергается окислительному обжигу с получением гематитового огарка и диоксида серы, а немагнитный концентрат цветных металлов перерабатывается на предприятиях цветной металлургии.

Следует отметить, что эта схема, очевидно, малопригодна для сырья с тонким взаимным проращением минералов и для сырья, в котором цветные металлы (например, кобальт) входят в кристаллическую решетку пирита. Пирротинизированное сырье может быть переработано также сульфатизирующим обжигом с последующей гидрометаллургической переработкой огарка [80].

Одной из технологий по обжигмагнитному обогащению является способ извлечения меди из пиритсодержащего сульфидного сырья, включающий обжиг его без доступа воздуха в течение 1-2 ч и магнитную сепарацию огарка, разработанный в Химико-металлургическом институте в Казахстане [81-83]. С целью повышения селективности разделения компонентов сырья, огарок охлаждают со скоростью 2 -4 град/мин, и магнитную сепарацию ведут сначала при напряженности магнитного поля 96-120 кА/м для отделения сульфидов железа, а затем при 358-477 кА/м для выделения сульфидов меди.

Моносульфиды меди, входящие в состав пиритсодержащего сульфидного сырья, в результате твердофазного взаимодействия с продуктом термического разложения пирита при 600 – 750 °С без доступа воздуха в течение 1-2 ч образуют сложный сульфид меди – кубический халькопирит.

В этих же условиях природный диамагнитный тетрагональный халькопирит, входящий в состав исходного сырья, также переходит в кубическую форму. Медленное охлаждение продукта термообработки со

скоростью 2-4 град/мин способствует переходу кубического халькопирита снова в тетрагональную форму, но с некоторым дефицитом по сере. При этом он приобретает магнитные свойства, что связано с перестройкой кристаллической структуры. Поэтому после медленного охлаждения продукта термообработки и удаления сульфидов железа магнитной сепарацией при напряженности магнитного поля 96-120 кА/м (1200 – 1500Э) повторной сепарацией остатка при напряженности поля 358-477 кА/м отделяют медный продукт в виде халькопирита от остальных рудообразующих.

Таким образом, исходя из анализа литературных источников специфические особенности, преимущества и достоинства пирротинизирующего обжига позволяют предложить этот способ как самостоятельный вариант обжигмагнитного обогащения железо-сернистых материалов. Термомагнитный способ обогащения пиритсодержащего сырья имеет большое практическое значение и разработка его теоретических и технологических основ является актуальной задачей как для цветной и черной металлургии, так и для химической технологии серы и силикатных материалов.

## **Выводы**

1. 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, увеличению количества промпродуктов и хвостов. Необходимость комплексного использования сырья требует разработки технологий для комплексного использования пиритных концентратов.

2. Применяемые металлургическими предприятиями технологии переработки пиритного сырья чаще всего включают сложные по аппаратному оформлению и исполнению операции перефлотации, хлорирующего обжига, взвешенной плавки т.д. Процесс термического разложения пирита исходного сырья с получением пирротинов заданного состава дает возможность получить элементную серу, железосернистый концентрат и промпродукт, обогащенный цветными и редкими металлами, из которого флотацией или химическим обогащением с последующей селекцией можно выделить кондиционные концентраты.

3. Механизм окислительного обжига пирроотинов неоднозначно интерпретируется в литературе – не раскрыты механизмы превращений в системе при повышении температуры.

4. Термическое поведение пирита и пирротина в литературе описано неоднозначно, что указывает на необходимость дополнительного изучения с целью уточнения термодинамических, кинетических и технологических закономерностей их поведения в процессе термического разложения.

5. Технологические возможности использования пирротинизирующего обжига с последующими выщелачиванием, обогащением или другими способами переработки огарка требует дополнительного изучения.

В работе поставлена задача - изучить физико-химические и технологические закономерности поведения пирита и пирротина при термической обработке в различных атмосферах и обоснование технологий переработки пирит-пирротинсодержащих материалов.



## **2 Термодинамический анализ образования пирротинов при обжиге пирита и его смесей с кислородсодержащими соединениями и процесса окислительного растворения нестехиометрических пирротинов**

Как показано в гл. 1, наиболее перспективными при переработке пиритсодержащих материалов являются технологии, предусматривающие активирующий диссоциирующий обжиг исходных материалов в инертной или слабоокислительной атмосфере с последующей гидро- или пирометаллургической переработкой огарка. Активирующий диссоциирующий обжиг пиритсодержащих материалов может быть осуществлен в различных условиях - в вакууме, в атмосфере инертных газов, в атмосфере продуктов сгорания топлива, в атмосфере сернистого газа, воздуха и т.д., при различных температурах, с плавлением и без плавления продуктов переработки, в различных обжиговых агрегатах и т.д. Для переработки пирротинизированных огарков могут использоваться – сульфатизирующий обжиг, плавка, обогащение.

Весьма перспективны методы гидрометаллургии, обеспечивающие высокую комплексность переработки разнообразных типов сырья. В настоящей главе представлено термодинамическое обоснование диссоциирующего обжига пиритсодержащих материалов и переработки продуктов обжига.

### **2.1 Взаимодействие в железо-серусодержащих системах**

Основными процессами, протекающими при диссоциирующем обжиге, являются десульфуризация высших сульфидов и сульфидирование компонентов шихты серой, выделяющейся в процессе.

Рассмотрим диаграмму состояния железо – сера. Положение границ фазовых равновесий в системе Fe-S рассмотрено в работах [69-73], причем сведения о наличии стабильных фаз в этой системе, а также о положении границ фазовых равновесий непрерывно пополняются. На рисунке 1 представлена построенная на основании наиболее достоверных литературных данных диаграмма состояния системы Fe-S. Низкотемпературная часть диаграммы состояния в области существования моносульфидов железа приведена по данным обзора Уорда [70] (рисунок 1).

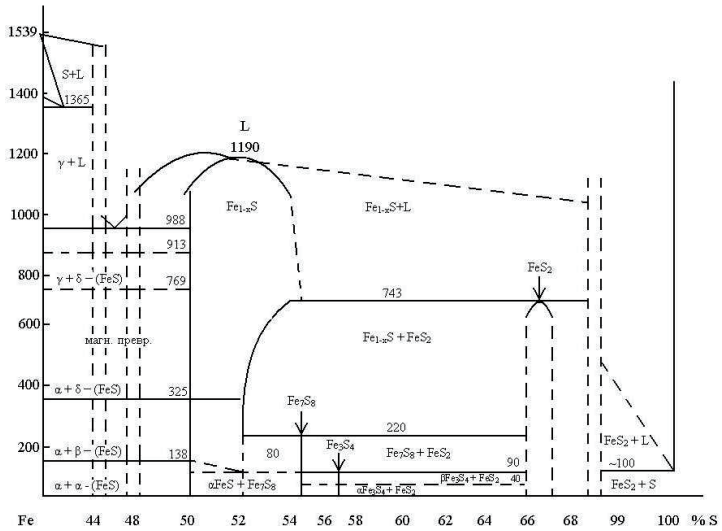
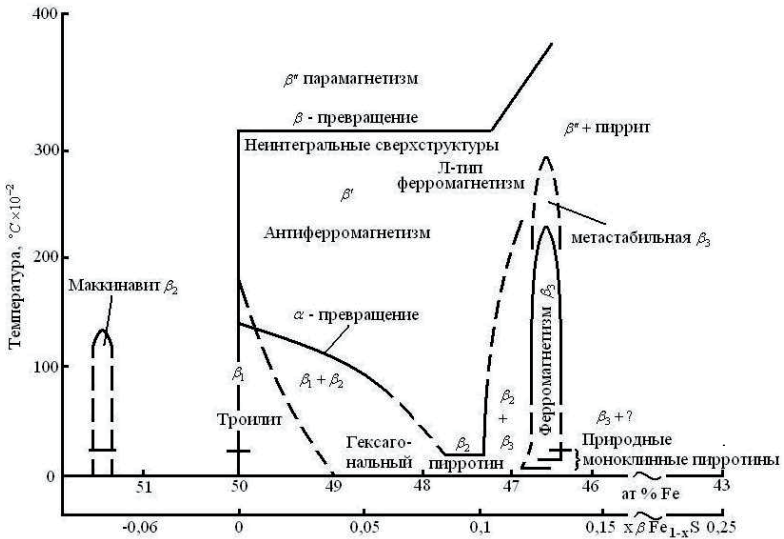


Рисунок 1 – Диаграмма состояния системы железо - сера



$\beta_1$  - троилит,  $\beta_2$  - низкотемпературный гексагональный пирротин,  $\beta_3$  - моноклинный пирротин,  $\beta_4$  - маккинавит,  $\beta'$  - гексагональные пирротины,  $\beta''$  - высокотемпературные гексагональные пирротины

Рисунок 2 – Низкотемпературная часть диаграммы состояния Fe-S

Сплошными линиями указаны границы фазовых равновесий, положение которых установлено с высокой точностью, пунктиром помечены границы фазовых равновесий, точное положение которых еще не известно. При температуре выше 220 °С в системе имеются только два соединения переменного состава - пирротин и пирит. Ниже 220 °С (рисунок 2) наблюдается ряд низкотемпературных модификаций сульфидов железа в области составов от  $Fe_{10}S_9$  до  $FeS_2$ . При нагревании низкотемпературные сульфиды железа превращаются в пирротин или пирит.

Структура пирротина устойчива только выше 308 °С и представляет собой гексагональную структуру типа NiAs, при пониженных температурах эта структура сохраняется во всех пирротиновых составах, кроме наиболее богатых серой. В системе Fe-S структура типа NiAs при закалке не сохраняется, вместо нее в кристаллах образуется одна или больше сверхструктур. Сложность низкотемпературных пирротинов подтверждается тем, что все природные пирротины обладают сверхструктурными отражениями [84]. Гексагональные пирротины имеют значительную область гомогенности. Ряд исследователей считают, что гексагональные пирротины существуют в виде нескольких устойчивых фаз, представляющих самостоятельные соединения, но это требует более строгих доказательств, так как не исключено образование широкого ряда твердых растворов  $Fe_{1-x}S$ .

Как показано в [85], гексагональные пирротины  $Fe_{1-x}S$  имеют значительную область гомогенности. В соответствии с совпадающими результатами большинства исследований, поле пирротинового твердого раствора со стороны железа от 140 до 988 °С ограничивается стехиометрическим сульфидом железа FeS. Равновесие между пирротин и жидкостью изучалось различными авторами [86]. Край области гомогенности пирротина со стороны серы при небольшом снижении температуры фазового превращения (1150 °С) резко смещается в сторону серы до 54,5 ат. % S, почти достигая максимальной растворимости серы. Далее, при снижении температуры фазового превращения более чем на 350 °С, положение серного края области гомогенности изменяется незначительно (0,7 ат. % S) в сторону обогащения серой. Максимальная растворимость серы в пирротине установлена при 743 °С (температура распада пирита), где ширина области гомогенности составляет 5,2 ат. %. Снижение температуры сопровождается уменьшением растворимости серы в пирротине до 52 ат. % при 80 °С.

В работах [87, 88] сообщается, что гексагональный пирротин существует в виде нескольких устойчивых фаз:  $Fe_{13}S_{14}$ ,  $Fe_{11}S_{12}$ ,  $Fe_{10}S_{11}$ ,  $Fe_9S_{10}$ . Японские исследователи считают все названные фазы самостоятельными соединениями, полагая, что ниже 100 °С твердые растворы между ними не существуют.

Необходимо отметить, что для доказательства этого при столь близких составах необходим анализ природных материалов с относительной ошибкой в определении серы менее 0,2 %. Поэтому выводы японских авторов можно рассматривать как предположение, считая столь же возможным существование широкого ряда твердых растворов  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ .

Моноклинный пирротин  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  обладает значительно более узкой областью гомогенности. По данным работы [88, 89] моноклинный пирротин при комнатной температуре стабилен в диапазоне составов 53,27-54,55 ат. % S. Тейлор считает, что этот диапазон несколько уже (53,2-53,7 ат. %). Результаты определения максимальной температуры существования моноклинного пирротина характеризуются большим разбросом (около  $100^\circ$ ). По данным Юнда и Холла верхний предел существования  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  составляет  $290^\circ\text{C}$ , Кларка - ниже  $308^\circ\text{C}$ , Бабашева и Безмена -  $220^\circ\text{C}$ . По данным обзора Уорда, моноклинный пирротин стабилен при температуре ниже  $230^\circ\text{C}$ , а в интервале температур  $230\text{-}300^\circ\text{C}$  метастабилен и при длительной выдержке разлагается на пирит и гексагональный пирротин. Моноклинный пирротин отделен от гексагонального двухфазным полем шириной 0,5-0,6 ат. % серы.

Пирит  $\text{FeS}_2$  наиболее обычный из всех сульфидов железа, устойчив ниже  $743^\circ\text{C}$  (данные по температуре устойчивости пирита различаются). Марказит - полиморфная модификация пирита является метастабильным по отношению к пириту и пирротину при всех температурах [85]. Маккинавит ( $\text{FeS}_{1-x}$ , где  $X = 0,04\text{-}0,07$ ) имеет область гомогенности, однако, существование полей устойчивости маккинавита требует доказательств [87].

Стехиометрический моносulfид железа  $\text{FeS}$  - троилит способен растворять некоторые количества серы, тогда как растворимость в нем железа весьма незначительна. Структурно троилит характеризуется  $\alpha$  - превращением; выше температуры  $140^\circ\text{C}$  он имеет структуру B8, а ниже- деформированный вариант этой структуры, известный как 2C-сверх-структура. Приводимые в литературе данные о температуре  $\alpha$  - превращения несколько отличаются друг от друга; так Арнольд приводит температуру  $150^\circ\text{C}$ , Бабашев -  $138^\circ\text{C}$ , по данным Таунсенда и Госселина она составляет  $147^\circ\text{C}$ , Молденхауэра и Коу -  $140^\circ\text{C}$ . Возможно, что разные температуры превращения, полученные перечисленными авторами, свидетельствуют о небольших отклонениях состава исследованных образцов от стехиометрического. Известно, что троилитовая сверхструктура появляется и при закалке образцов с температуры, превышающей  $T_\alpha$  позволяет описывать  $\alpha$ -превращение как мартенситное. При низких температурах троилит является антиферромагнетиком, а при температурах выше  $327^\circ\text{C}$  (точка Нееля -  $T_\beta$ ) - парамагнетиком. Температура  $T_\beta$  не зависит от содержания серы в образцах (рисунок 2).

Согласно данным работ Харальдсена, Юнда и Холла справа от троилита (в сторону увеличения содержания серы) лежит двухфазная область, граница которой, постепенно понижаясь, достигает комнатной температуры при содержании серы примерно 52 %. Мессбауэровские исследования также свидетельствуют о наличии двухфазной области вблизи FeS при температурах меньше  $T_a$ . Данные работы показывают, что эти две фазы представляют собой троилит и гексагональный пирротин.

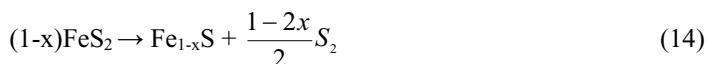
Противоречивость имеющихся в литературе данных по электрофизическим и магнитным свойствам пирротинов может быть связана с недостаточно точным поддержанием состава и различной тепловой предысторией образцов. Пирротины не имеют единой магнитной структуры и различаются по типам магнитного упорядочения в зависимости от состава [69, 84].

### 2.1.1 Устойчивость пирита

Процесс термической диссоциации пирита обычно описывается как:



или, с учетом образования нестехиометрических сульфидов железа



Большое количество исследований посвящено определению температурной зависимости давления пара серы над пиритом. Экспериментальные данные Аллена и Ломбарда описываются уравнением [90]:

$$\lg P_{S_2}, \text{mm} = -191942,61 - 434,195075T + 1497 \quad (15)$$

Результаты, полученные Р.А. Исаковой с сотрудниками, [91] описываются уравнением:

$$\lg P_{S_2}, \text{mm} = -15000/T + 18,4 \quad (16)$$

Отмечается значительное расхождение экспериментальных результатов, полученных разными авторами. Достоверность результатов оценивалась с точки зрения точности и корректности используемых методов измерения давления паров серы.

В работе [92] причиной расхождения опытных данных по давлению диссоциации пирита считается отсутствие контроля состава исследуемого материала внутри области гомогенности пирита. Наличие значительной области гомогенности пирита подтверждается результатами исследований, в которых измерялось равновесное давление пара серы над образцами пирита с точно определенным составом [93]. По данным этой работы край области гомогенности пирита со стороны железа ниже 698 °С расположен вблизи 66,55 ат. % серы, максимальное содержание серы достигается при 743 °С и составляет 67,38 ат. %. Со снижением температуры край области гомогенности со стороны серы смещается в сторону большего содержания железа. Использование данных работы [94], в которой приведены результаты измерения давления серы над составами, соответствующими серному и металлическому краям области гомогенности пирита, позволяет сказать, что все экспериментальные результаты, полученные ранее, соответствует различным составам внутри области гомогенности.

Влияние состава исходного пирита на давление серы над ним сказывается лишь в начальный период времени от начала диссоциации. Поскольку при диссоциации сера переходит в газ, конденсированная фаза изменяет свой состав и диссоциация, начавшись в области гомогенности, продолжается затем в двухфазной области пирит-пирротин. Давление пара серы над материалами двухфазной области остается постоянным (при постоянной температуре) до тех пор, пока за счет изменения конденсированной фазы не начнется диссоциация внутри области гомогенности пирротина.

По данным работы [95] с использованием непрерывного взвешивания в нейтральной среде найдено, что пирит заметно диссоциирует при 600-650 °С и быстро - при 700 °С. В работе [93] приводятся результаты, свидетельствующие о начале диссоциации пирита при 460-470 °С и интенсивном протекании процесса при 620-630 °С. В вакууме, по данным [73], пирит начинает диссоциировать с заметной скоростью при температуре около 440 °С; по данным [73, 96] при наблюдении в микроскоп за нагревающимися в вакууме кусочками пирита отмечено, что при 230 °С над пиритом появляется туман, при 400 °С появляются цвета побежалости, при 500 °С на поверхности появляются трещины и в холодной части ячейки конденсируется сера, при 600-650 °С происходит увеличение объема и пористости минерала и происходит интенсивное выделение паров серы.

Имеется некоторое различие в литературных данных по температуре диссоциации пирита (температуре, при которой давление серы над пиритом достигает атмосферного). Большинство исследователей получена температура диссоциации пирита в пределах 680-700 °С, однако, по данным Исихары и Судо

эта температура равна 579 °С, а по данным Р.А.Исаковой [96] – 760 °С. Очевидно, эти различия также связаны с различным составом проб пирита.

Таким образом, наличие области гомогенности пирита является причиной различия экспериментальных данных по зависимости давления паров серы над пиритом различного состава и происхождения. В то же время, влияние состава исходного пирита сказывается на термодинамических параметрах процесса лишь в начальный период диссоциации, до перехода состава конденсированной фазы в двухфазную область пирит-пирротин, в которой давление пара серы зависит лишь от температуры. Аналогичным образом, различие данных по температурам начала диссоциации связано с нестехиометрией исходных проб пирита.

Анализ термодинамических данных показывает, что давление диссоциации серы над пирротинном, богатым серой, достаточно велико. Поэтому, зная термодинамические особенности процесса разложения пирита в различных условиях, при определенной температуре и давлении пара можно воспроизводимо получать ферромагнитные пирротины с содержанием 52,3-53,4 ат. % (38,63-39,60 мас. %) серы.

По мере повышения содержания в пирротине серы, увеличивается равновесное давление серы, причем, разность давлений на серном и железном краях области гомогенности в зависимости от температуры составляет 7-12 порядков. Изменяется и величина стандартной свободной энергии образования пирротинов в зависимости от содержания в них железа и серы [87, 88]. Давление пара серы в зависимости от температуры и состава пирротина выражается уравнением (17):

$$\lg P_{S_2, MM} = (70.03 - 85.83N) \left( \frac{1000}{T} - 1 \right) + 39.3 \sqrt{1 - 0.998N} - 11.91 \quad (17)$$

где N - молярная доля железа в пирротине.

Физические и химические свойства пирротинов определяются их строением и структурой. На основании рассмотренных литературных данных по термодинамике диссоциации пирита можно сделать вывод, что процесс термической диссоциации пирита остается во многом неясным и требует дальнейшего изучения. По данным одних авторов при разложении образуется гексагональный пирротин с широкой областью гомогенностью при различных температурах, по другим данным образуется моноклинный пирротин с более узкой областью гомогенности; одни авторы утверждают, что температура Нееля не зависит от состава пирротина, другие – что зависят. В справочной

литературе нами не найдены величины теплоемкостей продуктов разложения пирита в зависимости от их состава.

## 2.2 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			$\Delta G$ , кДж/моль
	железо	кислород	сера	
Fe	1,000	0,000	0,000	0,00
Fe <sub>0,945</sub> O	0,945	1,000	0,000	-212,75
Fe <sub>0,947</sub> O	0,947	1,000	0,000	-212,66
FeO	1,000	1,000	0,000	-213,93
FeO <sub>1,056</sub>	1,000	1,056	0,000	-224,22
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	3,000	4,000	0,000	- 860,89
Fe <sub>0,877</sub> S	0,877	0,000	1,000	-104,31
FeS	1,000	0,000	1,000	-111,14
FeS <sub>2</sub>	1,000	0,000	2,000	-144,22
Fe <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	2,000	0,000	3,000	- 268,49
Fe <sub>7</sub> S <sub>8</sub>	7,000	0,000	8,000	-790,95
FeSO <sub>4</sub>	1,000	4,000	1,000	-664,09
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	2,000	12,000	3,000	-1762,67



Таблица 3 – Термодинамические характеристики основных реакций в системе Fe-S-O

№ реак.	Температура, °С	$\Delta H^\circ$ , кДж	$\Delta S^\circ$ , Дж/°С	$\Delta G^\circ$ , 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
2	$3\text{FeS}_2 + 8\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{SO}_2$					
	500	-2380,419	-155,399	-753,252	5,231E+152	152,719
	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
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
	640	151,876	187,026	-19,245	1,848E+019	19,267
	660	151,534	186,658	-22,987	3,326E+022	22,522
	700	151,187	186,652	-26,725	4,299E+025	25,633
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

Продолжение таблицы 3

№ реак.	Температура, °C	$\Delta H^\circ$ , кДж	$\Delta S^\circ$ , Дж/°C	$\Delta G^\circ$ , кДж	K	lg(K)
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
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
	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	$7\text{FeS}_2 = \text{Fe}_7\text{S}_8 + 3\text{S}_2$					
	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	$7\text{FeS}_2 + 6\text{O}_2 = \text{Fe}_7\text{S}_8 + 6\text{SO}_2$					
	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

Продолжение таблицы 3

№	Температура, °C	$\Delta H^\circ$ , кДж	$\Delta S^\circ$ , Дж/°C	$\Delta G^\circ$ , кДж	K	lg(K)
	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
	$7\text{Fe}_2\text{S}_3 = 2\text{Fe}_7\text{S}_8 + 2,5\text{S}_2$					
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  $\text{Fe}_7\text{S}_8$ , а  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  взаимодействует с сульфатом при температуре 460 °C с образованием низших сульфидов железа (в расчетах приняты сульфиды  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  и  $\text{FeS}$ , т.к. их термодинамические характеристики есть в справочной литературе).

Области устойчивого существования конденсированных фаз, установленные на основании выше приведенных расчетов представлены на рисунке 3.

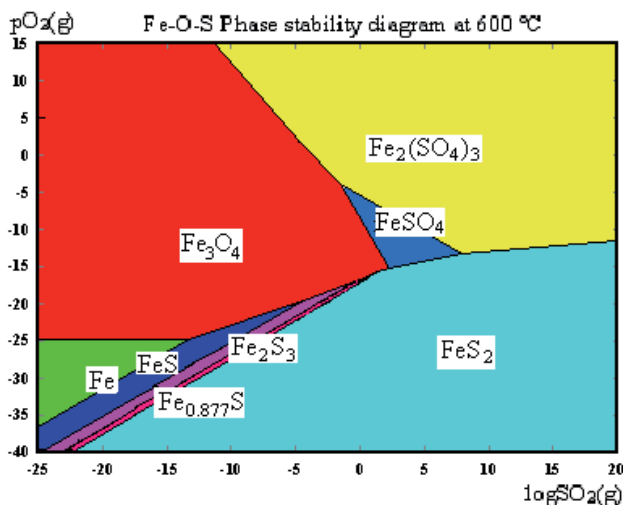


Рисунок 3 – Изотермический разрез диаграммы фазовых равновесий в системе Fe-S-O при температуре 600 °C

На диаграмме фазовых равновесий указаны стабильные химические соединения FeS, Fe<sub>0,877</sub>S, Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. 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 [76, рисунок 1], поэтому область между FeS и Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> можно рассматривать как область гомогенности (рисунок 3) с непрерывно изменяющимися составами и свойствами сульфидов железа.

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.

## 2.2.1 Термодинамика взаимодействия пирита с оксидами и карбонатами

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 100 до 1000 °С (таблица 4).

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<sub>0,877</sub>S. (Как было сказано ранее термодинамические характеристики промежуточных сульфидов в справочниках отсутствуют).

Таблица 4 – Термодинамические характеристики основных реакций взаимодействия пирита с оксидами и карбонатами

№ реак.	Температура, °С	ΔН, кДж	ΔS, Дж/К	ΔG, кДж	К	lg(K)
1	$3\text{FeS}_2 + 2\text{ZnO} = 3\text{FeS} + 2\text{ZnS} + \text{SO}_2$					
	500	228,669	356,507	-46,965	1,490E+003	3,173
	600	228,631	356,467	-82,618	8,768E+004	4,943
	800	227,942	355,757	-153,839	3,080E+007	7,489
	900	227,883	355,702	-189,409	2,717E+008	8,434
	1000	228,403	356,124	-224,995	1,706E+009	9,232

Продолжение таблицы 4

№	Температура, °С	$\Delta H$ , кДж	$\Delta S$ , Дж/К	$\Delta G$ , кДж	K	lg(K)
2	$3FeS_2 + 2ZnCO_3 = 3FeS + 2ZnS + SO_2 + 2CO_2$					
	200	354,365	682,538	31,422	3,395E-004	-3,469
	300	355,840	685,440	-37,020	2,367E+003	3,374
	400	353,581	682,027	-105,526	1,546E+008	8,189
	500	346,332	672,035	-173,251	5,081E+011	11,706
	600	336,256	659,812	-239,859	2,240E+014	14,350
	700	323,587	646,099	-305,164	2,406E+016	16,381
	800	308,574	631,431	-369,047	9,216E+017	17,965
	900	291,454	616,192	-431,431	1,626E+019	19,211
1000	272,480	600,681	-492,276	1,580E+020	20,199	
3	$4ZnCO_3 + 7FeS_2 = 4ZnS + Fe_7S_8 + 2SO_2 + 4CO_2$					
	200	726,674	1372,345	77,349	2,885E-009	-8,540
	300	718,785	1357,376	-59,195	2,484E+005	5,395
	400	705,885	1336,738	-193,940	1,123E+015	15,050
	500	687,909	1311,922	-326,403	1,132E+022	22,054
	600	664,746	1283,812	-456,215	1,970E+027	27,295
	700	636,298	1253,018	-583,076	1,994E+031	31,300
	800	602,486	1219,988	-706,744	2,529E+034	34,403
	900	563,215	1185,036	-827,010	6,696E+036	36,826
1000	518,414	1148,419	-943,696	5,261E+038	38,721	
4	$4ZnO + 7FeS_2 = 4ZnS + Fe_7S_8 + 2SO_2$					
	300	456,385	686,433	62,956	1,828E-006	-5,738
	500	452,581	680,867	-73,831	9,739E+004	4,989
	600	449,496	677,123	-141,734	3,018E+008	8,480
	700	445,701	673,015	-209,244	1,707E+011	11,232
	800	441,222	668,640	-276,328	2,826E+013	13,451
	900	436,073	664,057	-342,965	1,870E+015	15,272
1000	430,260	659,305	-409,134	6,128E+016	16,787	
5	$1,508ZnO + 2,631FeS_2 = 3Fe_{0,877}S + 1,508ZnS + 0,754SO_2$					
	600	177,545	286,116	-72,277	2,110E+004	4,324
	700	178,594	287,254	-100,947	2,623E+005	5,419
	800	179,722	288,355	-129,727	2,065E+006	6,315
	900	181,050	289,537	-158,621	1,157E+007	7,063
1000	182,661	290,853	-187,639	5,001E+007	7,699	
6	$1,508ZnCO_3 + 2,631FeS_2 = 3Fe_{0,877}S + 1,508ZnS + 0,754SO_2 + 1,508CO_2$					

Продолжение таблицы 4

№	Температура, °С	$\Delta H$ , кДж	$\Delta S$ , Дж/К	$\Delta G$ , кДж	K	lg(K)
	200	267,374	524,452	19,230	7,532E-003	-2,123
	300	269,379	528,277	-33,404	1,108E+003	3,045
	400	269,430	528,566	-86,374	5,046E+006	6,703
	500	265,103	522,610	-138,952	2,446E+009	9,389
	600	258,694	514,838	-190,836	2,615E+011	11,417
	700	250,450	505,915	-241,882	9,645E+012	12,984
	800	240,518	496,214	-291,994	1,636E+014	14,214
	900	228,982	485,946	-341,106	1,545E+015	15,189
	1000	215,895	475,249	-389,168	9,291E+015	15,968
7	$3FeS_2 + 2PbCO_3 = 3FeS + 2PbS + SO_2 + 2CO_2$					
	200	333,240	648,126	26,579	1,163E-003	-2,934
	300	334,541	650,689	-38,401	3,163E+003	3,500
	400	332,339	647,362	-103,433	1,064E+008	8,027
	500	325,413	637,812	-167,711	2,146E+011	1,332
	600	315,969	626,354	-230,932	6,550E+013	13,816
	700	304,290	613,711	-292,943	5,312E+015	15,725
	800	290,673	600,406	-353,652	1,641E+017	17,215
	900	275,410	586,817	-413,015	2,461E+018	18,391
1000	258,803	573,239	-471,016	2,120E+019	19,326	
8	$3FeS_2 + 2PbO = 3FeS + 2PbS + SO_2$					
	200	161,336	353,186	-5,774	4,340E+000	0,637
	300	166,282	362,691	-41,594	6,181E+003	3,791
	400	169,281	367,694	-78,232	1,178E+006	6,071
	500	169,220	367,625	-115,009	5,899E+007	7,771
	600	168,386	366,618	-151,726	1,195E+009	9,078
	700	167,131	365,259	-188,321	1,286E+010	10,109
	800	165,799	363,956	-224,780	8,747E+010	10,942
	900	113,551	318,844	-260,502	3,980E+011	11,600
1000	112,248	317,773	-292,325	9,873E+011	11,994	
9	$4PbO + 7FeS_2 = 4PbS + Fe_7S_8 + 2SO_2$					
	200	340,616	713,641	2,957	4,716E-001	-0,326
	600	329,007	697,425	-279,950	5,609E+016	16,749
	700	323,385	691,338	-349,390	5,694E+018	18,755
	800	316,938	685,038	-418,210	2,279E+020	20,358
900	207,409	590,342	-485,151	4,010E+021	21,603	

Продолжение таблицы 4

№	Температура, °С	$\Delta H$ , кДж	$\Delta S$ , Дж/К	$\Delta G$ , кДж	K	lg(K)
	1000	197,949	582,604	-543,793	2,054E+022	22,313
10	$4PbCO_3+7FeS_2=4PbS+Fe_7S_8+2SO_2+4CO_2$					
	200	684,423	1303,521	67,662	3,385E-008	-7,470
	300	676,188	1287,873	-61,957	4,436E+005	5,647
	400	663,402	1267,408	-189,754	5,317E+014	14,726
	2	3	4	5	6	7
	500	646,071	1243,477	-315,323	2,020E+021	21,305
	600	624,173	1216,898	-438,362	1,684E+026	26,226
	700	597,704	1188,242	-558,634	9,719E+029	29,988
	800	566,686	1157,938	-675,955	8,022E+032	32,904
	900	531,126	1126,286	-790,177	1,533E+035	35,186
	1000	491,059	1093,535	-901,176	9,471E+036	36,976
11	$1,508PbO+2,631FeS_2=3Fe_{0,877}S+1,508PbS+0,754SO_2$					
	200	251,446	498,506	15,578	1,906E-002	-1,720
	300	253,319	502,075	-34,445	1,379E+003	3,139
	500	249,330	496,806	-134,775	1,277E+009	9,106
	600	243,398	489,611	-184,106	1,034E+011	11,015
	700	235,900	481,495	-232,667	3,088E+012	12,490
	800	227,022	472,821	-280,386	4,453E+013	13,649
	900	216,885	463,797	-327,219	3,721E+014	14,571

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, Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> или Fe<sub>0,877</sub>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.

## 2.2.2 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<sub>2</sub>O» (рисунок 4) показывает возможность образования целого ряда соединений серы.

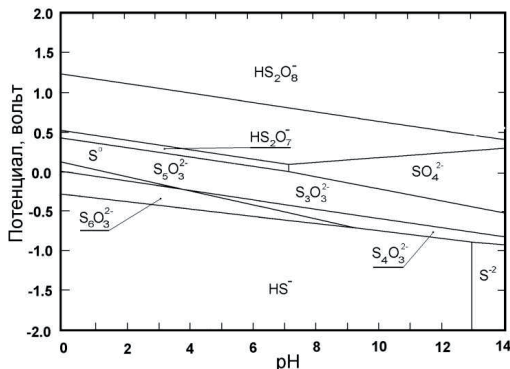


Рисунок 4 - Диаграмма «Потенциал – pH» системы «S - H<sub>2</sub>O»

Например, при 25 °С в зависимости от условий могут образоваться - S<sub>5</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HS<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>-</sup>, HS<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>-</sup>, S<sub>4</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, S<sub>3</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, а в кислой области при φ = от 0,4 до -0,3 устойчива элементная сера. При высоких (выше 100 °С) температурах наблюдается «гидролиз серы» в соответствии с уравнением (18):



При pH > 5 возможно образование тиосульфата и более сложных соединений типа политионовых кислот. В более кислых средах тиосоединения разлагаются в соответствии с реакцией (18).

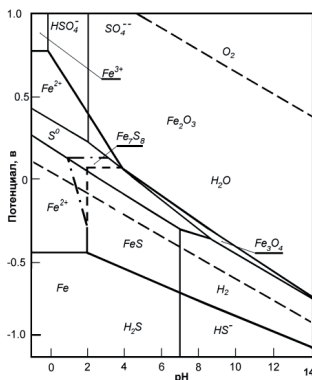




Рисунок 5 – Диаграмма “потенциал - pH” системы «Fe-S-H<sub>2</sub>O»

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<sup>-</sup> при потенциале = от -0,4 до -2,0; pH = от 0 до 11,3.
- 3). S<sub>4</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, S<sub>3</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> 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). SO<sub>4</sub><sup>-</sup> при потенциале = от 0,5 до -0,7; pH = от 2 до 14.
- 6). возможно также присутствие S<sub>5</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HS<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>-</sup>, HS<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>-</sup>, и т.д.

Термодинамический анализ поведения сульфида железа (рисунок 5) показывает, что железо может присутствовать в растворе в двухвалентном состоянии в равновесии с SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и с элементарной серой.

При потенциалах устойчивости ионов трёхвалентного железа элементарная сера термодинамически неустойчива: при потенциале более 0,4 вольта сера окисляется до шестивалентного состояния. В широком интервале кислотности и потенциала с элементарной серой могут сосуществовать оксиды (гидроксиды) железа. При увеличении содержания серы в сульфиде железа (от FeS до Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>) возрастает его устойчивость.

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). Окисление пирротина требует окислительный потенциал на 0,1-0,2 вольта, чем для троилита. Это согласуется с приведёнными выше данными по термодинамической устойчивости пирротина (рисунок 1).

Рассчитанные нами термодинамические характеристики основных реакций, протекающих при окислительном бактериальном выщелачивании представлены в таблице 5.

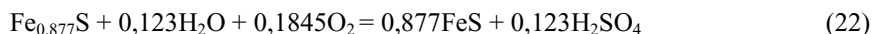
Таблица 5 – Термодинамические характеристики основных реакций при окислительном бактериальном выщелачивании

№ реак.	Температура, °C	ΔH, кДж	ΔS, Дж/К	ΔG, кДж	K	lg(K)
1	$Fe_7S_8 + H_2O + 1,5O_2 = 7FeS + H_2SO_4$					
	0	-506,666	-294,731	-426,161	3,175E+081	81,502
	10	-513,609	-320,088	-422,976	1,086E+078	78,036
	20	-503,323	-283,780	-420,133	7,367E+074	74,867
	30	-503,585	-284,659	-417,291	8,087E+071	71,908

	40	-503,688	-284,993	-414,442	1,369E+069	69,136
	50	-503,599	-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	-500,746	-276,518	-400,329	3,865E+057	57,587
	100	-499,291	-272,567	-397,582	4,565E+055	55,659
	$7\text{Fe}_2\text{S}_3 + 5\text{H}_2\text{O} + 7,5\text{O}_2 = 2\text{Fe}_7\text{S}_8 + 5\text{H}_2\text{SO}_4$					
2	0	-2188,78	-1318,162	-1828,72	1,000E+308	308,000
	10	-2215,34	-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
	40	-2145,040	-1170,500	-1778,498	4,842E+296	296,685
	50	-2139,260	-1152,334	-1766,884	4,232E+285	285,627
	60	-2133,405	-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	-2115,451	-1082,897	-1722,197	5,462E+247	247,737
	100	-2109,359	-1066,349	-1711,451	3,925E+239	239,594
	$\text{Fe}_{0,877}\text{S} + 0,123\text{H}_2\text{O} + 0,1845\text{O}_2 = 0,877\text{FeS} + 0,123\text{H}_2\text{SO}_4$					
3	0	-59,236	-36,377	-49,299	2,681E+009	9,428
	10	-60,081	-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	-58,862	-35,152	-47,503	4,776E+007	7,679
	60	-58,841	-35,086	-47,152	2,475E+007	7,394
	70	-58,794	-34,948	-46,801	1,333E+007	7,125
	80	-58,719	-34,734	-46,453	7,438E+006	6,871
	90	-58,614	-34,441	-46,107	4,290E+006	6,632
	100	-58,476	-34,066	-45,764	2,551E+006	6,407
	$\text{FeS} + 2\text{O}_2 = \text{FeSO}_4$					
4	0	-826,945	-348,845	-731,658	8,453E+139	139,927
	10	-827,044	-349,204	-728,167	2,194E+134	134,341
	20	-827,134	-349,514	-724,674	1,368E+129	129,136
	30	-827,219	-349,801	-721,177	1,878E+124	124,274
	40	-827,305	-350,077	-717,678	5,265E+119	119,721
	50	-827,396	-350,364	-714,176	2,821E+115	115,450

	60	-827,500	-350,682	-710,670	2,725E+111	111,435
	70	-827,623	-351,045	-707,162	4,507E+107	107,654
	80	-827,769	-351,465	-703,649	1,219E+104	104,086
	90	-827,944	-351,952	-700,132	5,173E+100	100,714

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 (20-22):



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



## Выводы

На основании термодинамического анализа установлено, что:

1. Железо образует с серой непрерывный ряд соединений в области пирротина от  $FeS$  до  $Fe_{0,877}S$  или  $Fe_7S_8$ .
2. Как следует из термодинамических расчетов в интервале температур 500 – 800 °C вероятность образования продуктов окисления  $FeS_2$  составляет следующий ряд:  $FeSO_4 > Fe_3O_4 > FeO$ .
3. Взаимодействие сульфата железа с пиритом протекает при температурах 540 °C и выше с образованием пирротина  $Fe_7S_8$ .
4.  $Fe_7S_8$  взаимодействует с сульфатом железа при температуре 460 °C с образованием низших сульфидов железа.
5. Сульфидирование оксидов и карбонатов свинца и цинка пиритом с образованием соответствующих сульфидов вероятно при температурах выше

300 °С. Пирит при этом разлагается до FeS, Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> или Fe<sub>0,877</sub>S. Т.е. при сульфидировании окисленных соединений свинца и цинка возможно образование пирротина в пределах его области гомогенности.

6. Окислительное растворение пирротинов протекает по следующим стадиям: на первой стадии высокосернистые сульфиды железа Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> и Fe<sub>0,877</sub>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.

### 3 Кинетические закономерности обжига пирита

Термическое поведение высших сульфидов железа являлось объектом исследования многих авторов. Однако в работах неоднозначно интерпретируется механизм превращений при повышении температуры: возрастание массы образцов при температуре 370 °С в присутствии кислорода в газовой фазе, появление двух эндотермических эффектов с потерей массы образцов при 560 и 605 °С, лимитирующие стадии процесса при различных температурах и составах газовой фазы. Нами ставилась задача уточнения механизма разложения пирита в различных газовых средах с применением модель-независимого анализа по Фридману.

#### 3.1 Характеристика исходного материала

Исходным материалом служил мономинеральный пирит (99,05 % пирита), отобранный из промышленной железно-магнетитовой руды Соколовского месторождения, содержащий 53,9 % железа и 45,15 % серы. Кристаллооптическим методом присутствия минералов цветных металлов в минерале не выявлено (рисунок 6), поле зрения – 0,3 мм, содержание кварца – 0,85 %.



Рисунок 6 – Микроструктура зерна исходного пирита

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  $3\cdot 10^{-8}$  СИ, удельная магнитная восприимчивость исходного пирита =  $1,8 - 2\cdot 10^{-6}$  ед. СИ/г.

### 3.1.2 Термогравиметрические исследования

Исследования термического поведения пирита были проведены в среде азота, воздуха, сернистого ангидрида и вакуума с использованием дифференциального сканирующего термогравиметрического анализатора STA 409 PC/PG Luxx компании «NETZSCH», воспроизводимость измеряемых параметров на этом приборе - 0,1 %, чувствительность прибора 0,1 микрограмм. Глубина вакуума – 1Па. Скорость подачи газов - 8-10 л/час; скорость нагрева 10°C в минуту, интервал температур - 20-900°C.

Состав исходного мономинерального пирита приведен в разделе 3.1 (99,05 % пирита). Крупность исходного минерала - 0,1мм.

Исходные материалы и продукты разложения анализировались рентгенографическим, кристаллооптическим и химическим методами.

#### 3.2.1 Кинетический анализ с использованием программы Thermokinetics

При термоаналитических измерениях широкий диапазон допустимых значений время/температура покрывается изотермическими измерениями при различных температурах или динамическими измерениями при различных скоростях нагрева [97, 98]. Кинетическая программа Thermokinetics компании NETZSCH позволяет разработать модели процессов, т.е. комбинацию отдельных стадий реакций, определить стадиальность процесса, конкретный тип реакции и рассчитать кинетические параметры каждой стадии реакции. Разработанные кинетические модели с помощью программы Thermokinetics компании NETZSCH дают наглядную, подробную информацию об исследуемом процессе: истинную температуру процесса; по количеству термических эффектов мы можем судить о стадиальности процесса (исследуемые пики); нагретые с разной скоростью образцы дают информацию о природе возникновения эффекта – химические превращения или фазовые переходы (смещение четко видно на рисунках модели); представлен порядок реакции каждой стадии; дана схема протекания процесса, по которой можно судить о возникновении промежуточных продуктов, стадиальности процесса; практическая значимость модели заключается в её использовании для

прогнозирования протекания процесса при произвольных заданных пользователем температурных программах.

Для кинетического анализа реакции (24) используется уравнение (25), формализующее закономерности гомогенных и гетерогенных реакций [99]:



$$de/dt = -U(t, T, e, p) \quad (25)$$

где:  $t$  - время,  $T$  – температура,  $e$  – концентрация вещества, вступающего в реакцию,  $p$  – концентрация продукта. Функция конверсии,  $U(t, T, e, p)$ , может быть описана двумя различными функциями  $k(T)$  и  $f(e, p)$  [99]:

$$U(t, T, e, p) = k(T(t)) \cdot f(e, p) \quad (26)$$

Для одностадийных процессов  $f(e, p)$  может сократиться до формы  $f(x)$ , где  $e = 1 - x$  и  $p = x$  ( $x$  = степень конверсии). Разделение переменных в уравнении (26), позволяет представить двухстадийный процесс – суммой одностадийных процессов. Для более сложных многостадийных процессов дифференциальное уравнение (25) приводит к системе дифференциальных уравнений, для которой разделение переменных не возможно.

Программа Thermokinetics содержит различные способы для выполнения кинетического анализа: модель-независимый анализ по Фридману, по Флину и Озаве, и анализ, основанный на кинетических моделях. В работе были применены все перечисленные способы анализа [99]. Основным понятием в этих анализах является термин - тепловой поток, он обозначает разность между полным потоком тепла к эталону, (идушим на его нагрев) и полным потоком тепла к образцу, (идушим на его нагрев и превращения с тепловыми эффектами), или количество тепла в единицу времени.

Модель-независимый анализ по Фридману оценивает зависимость положения точки с заданным значением степени превращения от скорости нагрева. Для определения энергии активации используются точки с одинаковой степенью превращения всех кривых без учета типа реакции. Данным способом обрабатываются многостадийные реакции, динамические и изотермические измерения, определяется стартовый тип реакции (нормальный, ускоряющийся, замедляющийся). Основывается на формулах (25 и (26) преобразованных в уравнение (27) [100],  $A$  – предэкспоненциальный фактор.

$$\ln \frac{dx}{dt} \Big|_{x=y} = \ln A - \frac{E}{RTk_j} + \ln f(x_j) \quad (27)$$

Модель-независимый анализ Озавы-Флинн-Уолл оценивает зависимость положения точки с заданным значением степени превращения от скорости нагрева [99, 100]. Метод используется для определения энергии активации по нескольким пикам, полученным при постоянной скорости нагрева. Основывается на проинтегрированной формуле (25) в уравнение (28):

$$G_{(x)} = \int_0^x \frac{dx}{f(x)} = \frac{A}{\beta} \int_{t_0}^t \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dt \quad (28)$$

$\beta$  – постоянная скорости нагрева;

$A$  – предэкспоненциальный фактор

Анализ, основанный на кинетических моделях, позволяет разработать кинетическую модель процесса, которая отражает кинетические параметры процесса, дает возможность описать механизм процесса и может быть использована для прогнозирования протекания процесса при произвольных заданных пользователем температурных программ. Метод основывается на данных полученных из модель-независимого анализа. Метод предназначен для анализа химических реакций, фазовых переходов и для многих других физико-химических процессов. С помощью анализа можно обрабатывать кинетические модели, содержащие до 6 элементарных реакций (до 6 стадий). В составе анализа имеются такие реакции как: реакции 1 и 2 порядков, реакции произвольного порядка, реакции диффузии, реакции на границе раздела фаз, автокаталитические реакции, реакции зародышеобразования, благодаря такому обширному подбору, определение типа реакции является одним из самых точных методов из ныне существующих. Каждая модель сравнивается между собой по критерию Фишера. Анализ содержит методы оптимизации, поиск оптимальных параметров, выводы делаются по результатам коэффициента корреляции [101, 102].

### 3.2.2 Кинетическая модель разложения пирита при обжиге

Для уточнения механизма разложения пирита при обжиге выполнен кинетический анализ гибридным регуляризованным методом Гаусса-Ньютона с помощью программы Thermokinetics.

Состав исходного мономинерального пирита приведен в разделе 3.1. Термогравиметрические результаты представлены на рисунках 7, 8.

Исследования проводились на дифференциальном сканирующем калориметре STA 409 PC/PG компании NETZSCH в 2 атмосферах (вакуум, воздух) (Приложение А, рисунок А1, А2). Глубина вакуума – 1Па. Исходные



материалы и продукты разложения анализировались рентгенографическим и химическим методами.

Результаты термогравиметрических исследований пирита, свидетельствуют о небольшом увеличении массы при температуре 380 °С - на 0,95-1 % в атмосфере воздуха. Как показано в [64], увеличение массы образца связано с образованием промежуточных окисульфидных комплексов или кислородсодержащих химических соединений, образующихся за счет адсорбированного поверхностью пирита кислорода.

При дальнейшем нагреве фиксируются последовательные эндотермические эффекты (пики при 554-556 и 650-654 °С таблица 6), (рисунки 7, 8). В вакууме – высокотемпературный пик смещен в область более низких температур, а низкотемпературный – не фиксируется.

Таблица 6 – 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

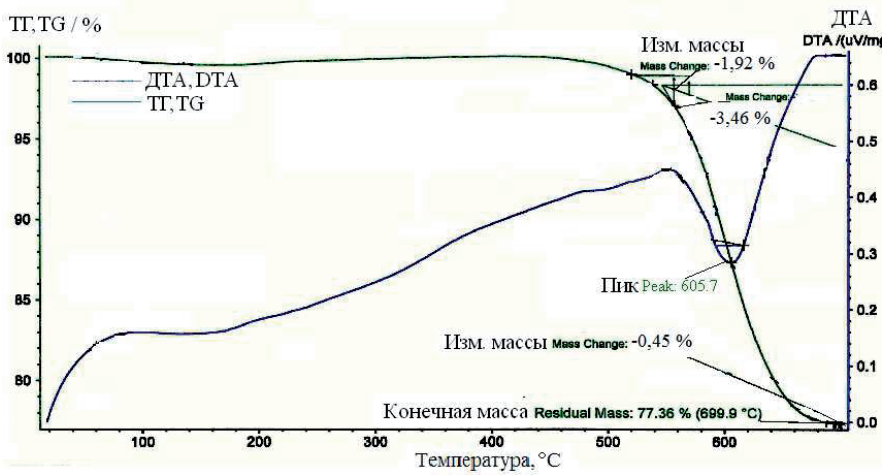


Рисунок 7 – Термогравитогамма пирита в вакууме

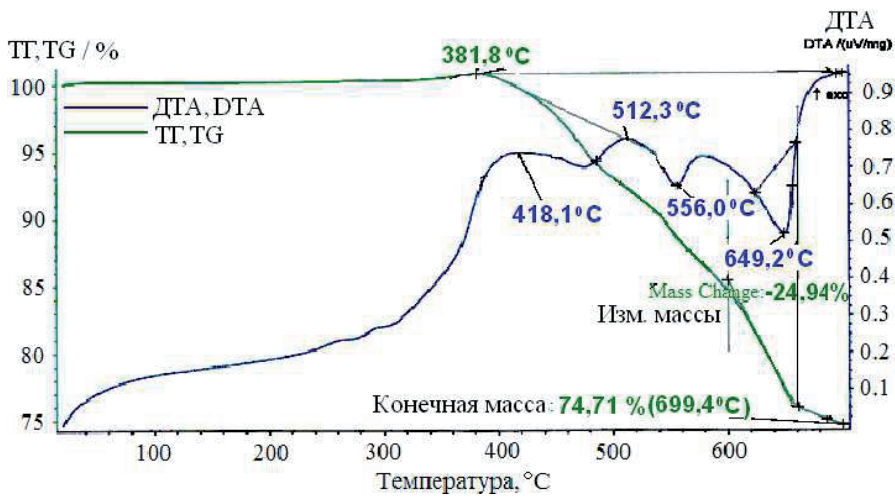


Рисунок 8 – Термогравитограмма пирита в атмосфере воздуха

Результаты термического анализа в атмосфере воздуха свидетельствуют о протекании процесса в 2 стадии – на термограммах фиксируются 2 эндотермических эффекта. Величина первого эффекта зависит от содержания кислорода в газовой фазе и от предварительной подготовки исследуемых образцов (отмывка от кислорода, крупность) [64]. Можно предположить, что в воздушной атмосфере при температуре 556 °С происходит взаимодействие первичных окисульфидов и, возможно, сульфатов с пиритом с образованием пирротинов, а при 650 °С начинается интенсивное разложение пирита с образованием пирротинов, что согласуется с результатами термодинамического анализа процесса. Выделяющаяся при разложении пирита сера защищает сульфидное ядро от непосредственного взаимодействия с кислородом газовой фазы, а сера окисляется в газовой фазе. В вакууме разложение пирита происходит в одну стадию при температуре с максимумом скорости при 605 °С.

С целью определения кинетических параметров процесса разложения пирита был проведен кинетический анализ. Кинетические исследования выполнены с использованием программы Thermokinetics гибридным регуляризованным методом Гаусса-Ньютона на основании термогравиметрических кривых, полученных при 2 скоростях нагрева - 10 и 20 °С/мин в 2 атмосферах – вакууме (рисунок 9), воздух.

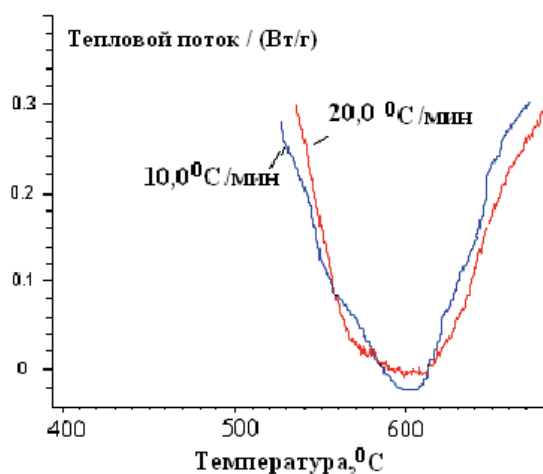


Рисунок 9 – Кинетические кривые разложения пирита при 2 скоростях нагрева в вакууме

Пики кинетических кривых, снятых в вакууме при двух скоростях нагрева, совпадают, т.е. процесс диссоциации пирита не сопровождается дополнительными химическими взаимодействиями и идет в соответствии с реакцией (29):



Расчет энергии активации проводился для интервала температур 600 – 610 °С по методу Фридмана (рисунок 10). Величина энергии активации при степени превращения от 0,4 до 0,6 равна 265 кДж/моль.

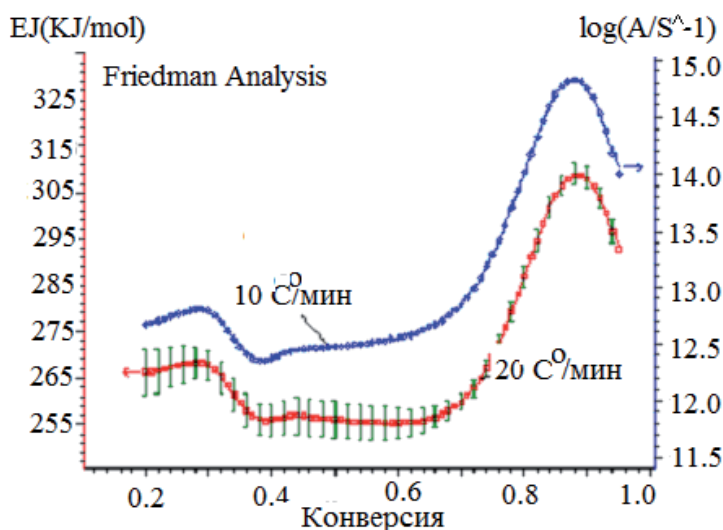


Рисунок 10 – Зависимость конверсии от энергии активации и значения предэкспоненциального множителя

В атмосфере воздуха (рисунок 11) пики скорости процесса нагрева 10 и 20 °С/мин не совпадают, следовательно процесс протекает в 2 стадии.

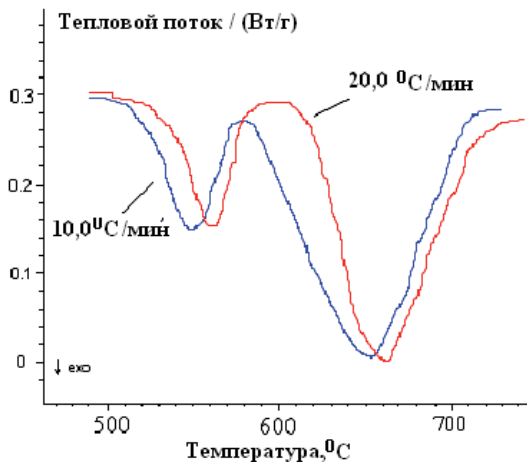


Рисунок 11 – Кинетические кривые разложения пирита при 2 скоростях нагрева в атмосфере воздуха

Определение энергии активации проводилось для двух стадий процесса при температурах 556 и 649 - 650 °С по методу Фридмана по площадям пиков и степеням превращения (рисунок 12, таблица 9). При температуре 556 °С – энергия активации равна 100-110 кДж/моль (первая стадия), при 650 °С – вторая стадия энергия активации равна 310 – 320 кДж/моль.

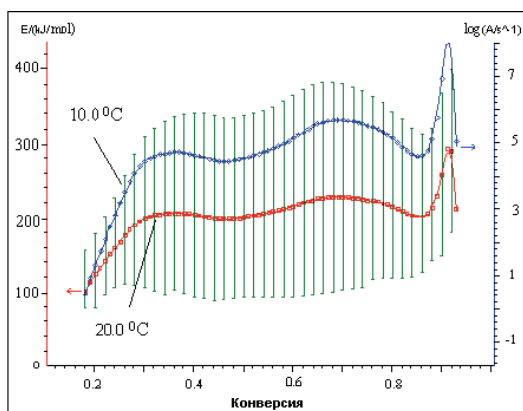


Рисунок 12 – Зависимость конверсии от энергии активации и значения предэкспоненциального множителя

В таблице 7 приведены результаты величин энергии активации процесса в 2 атмосферах. Из величин энергий активации видно, что вторая стадия в атмосферах азота и воздуха протекает в кинетической области, в первой стадии – скорость лимитируется диффузией.

Таблица 7 – Значения кажущихся энергий активации диссоциации пирита

Атм.	Температура, °С		Степень превращения, $\alpha$		Энергия активации, кДж/моль	
	1 стадия	2 стадия	1 стадия	2 стадия	1 стадия	2 стадия
Вакуум	600 – 610		0,4 – 0,6		265	
Воздух	556-560	649 - 650	0,2 – 0,4	0,6 – 0,8	100-110	310-320

На основании обработки результатов ДТА с применением нелинейной регрессии к измерениям с различными скоростями нагрева (многовариантная нелинейная регрессия) и кинетических кривых разработаны одностадийная кинетическая модель процесса диссоциации пирита в вакууме (рисунок 13а), двухстадийная кинетическая модель в атмосфере воздуха (рисунок 13б).

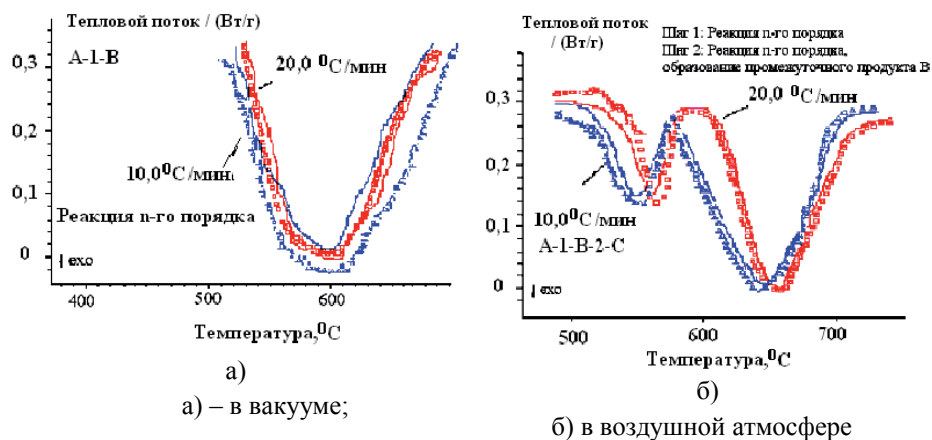


Рисунок 13 – Кинетические модели диссоциации пирита

Адекватность модели устанавливается на основании величины уровня значимости экспериментального критерия Фишера. В нашем случае уровень значимости составляет 99 %, что подчеркивает адекватность разработанных моделей [103].

Процесс разложения пирита в вакууме описывается одностадийной кинетической моделью со схемой:  $A - 1 \rightarrow B$ , где  $A$  – исходное вещество,  $B$  – конечный продукт: пирротины.

В атмосфере воздуха разложение пирита описывается двухстадийной кинетической моделью со схемой:  $A - 1 \rightarrow B - 2 \rightarrow C$ , где  $A$  – исходное вещество,  $B$  – промежуточный продукт,  $C$  – конечный продукт, с тепловыми эффектами на первой стадии  $\Delta H = 2985$  кДж/моль и на второй стадии  $\Delta H = 5568$  кДж/моль.

Для раскрытия механизма превращений пирита при 556 и 650 °С в воздушной атмосфере были выполнены исследования по влиянию предварительной подготовки пирита, добавок оксидов и сульфатов железа, крупности пирита и состава газовой фазы на характер процесса разложения пирита.

### 3.2.3 Влияние добавок оксидов и сульфатов железа, крупности пирита и состава газовой фазы на процесс разложения пирита

Термограммы пирита в инертной атмосфере, в атмосфере сернистого ангидрида и в воздушной атмосфере приведены на рисунке 13, 14. На кривой ДТА зафиксирован экзотермический эффект при 380 °С, сопровождающийся увеличением массы пробы, и эндотермические эффекты при 550 и 680 °С, сопровождающиеся потерей массы. Причиной появления эндотермического эффекта при 550 °С, помимо первичной диссоциации пирита до пирротина, отмечается в [64], предположительно может быть переход сульфида внутри области гомогенности пирита на ее границу со стороны железа, сопровождающийся потерей части серы.

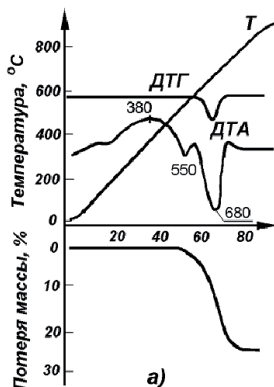


Рисунок 13 - Термограмма пирита в атмосфере азота



Тепловой эффект при 380 °С, характерный для пирита, сопровождающийся увеличением массы пробы может быть объяснен частичным окислением поверхности сульфида. Поскольку пробы исследуемых материалов готовились на воздухе, кислород воздуха адсорбировался поверхностью сульфида и при 380 °С вступал в химическое взаимодействие с сульфидом. Связь теплового эффекта с окислением сульфида железа подтверждается характером термограмм пирита, полученных в атмосфере воздуха (рисунок 14а). На кривой ДТА экзотермический эффект при 380 °С и увеличение массы пробы выражены более четко, чем в атмосфере SO<sub>2</sub>.

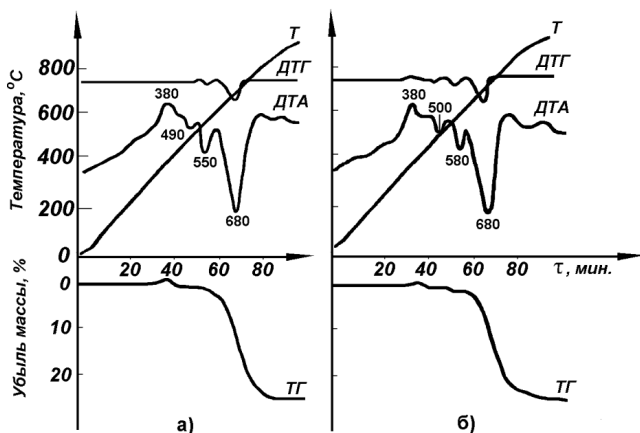


Рисунок 14 - Термограммы пирита в атмосфере воздуха (а) и сернистого ангидрида (б)

Эндотермический эффект при 550 °С связан либо с диссоциацией продуктов окисления, либо взаимодействием их с сульфидом, т.е. процессами, сопровождающимися выделением сернистого ангидрида. Это подтверждается тем, что на кривой ДТА в случае нагрева пирита в атмосфере сернистого ангидрида, эндотермический эффект наблюдающийся ранее при 550 °С, смещен в область более высоких температур (рисунок 14б).

Роль адсорбированного кислорода в формировании эндотермического эффекта при 550 °С подтверждается пропорциональностью величины эффекта поверхности зерен. На рисунке 15 приведена зависимость величины теплового эффекта при 550 °С, отнесенная к массе пробы, от среднего размера зерен пирита. В инертной атмосфере были получены термограммы пирита средней крупности 0,05; 0,13; 0,18; 0,26 и 0,41 мм.

При окислении сульфида железа могут образоваться сульфаты и оксиды, причем образование сульфатов термодинамически предпочтительно. Некоторое увеличение массы проб при 380 °С в наших экспериментах также может быть объяснено окислением поверхности пирита до сульфата. В этом случае эндотермический эффект при 550 °С объясняется диссоциацией полученного продукта, либо его взаимодействием с сульфидом железа. Нами были получены термогравитограммы сульфатов железа (II) и железа (III) (рисунок 16).

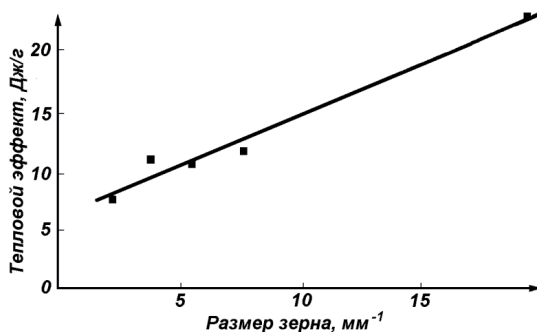


Рисунок 15 - Зависимость величины теплового эффекта при 550°С от среднего размера зерна пирита при нагреве пробы в аргоне

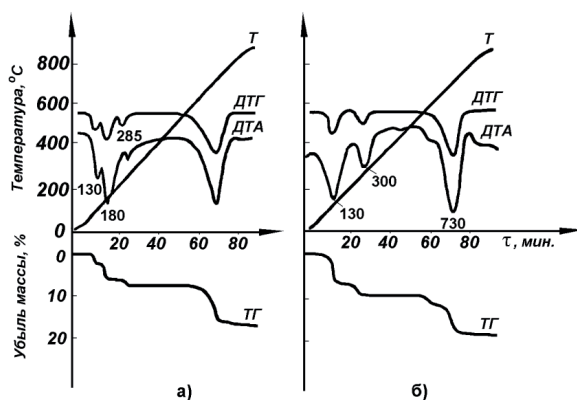
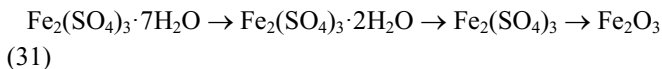
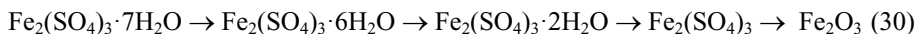


Рисунок 16 - Термограммы двухвалентного сульфата железа (а) и трехвалентного сульфата железа (б)

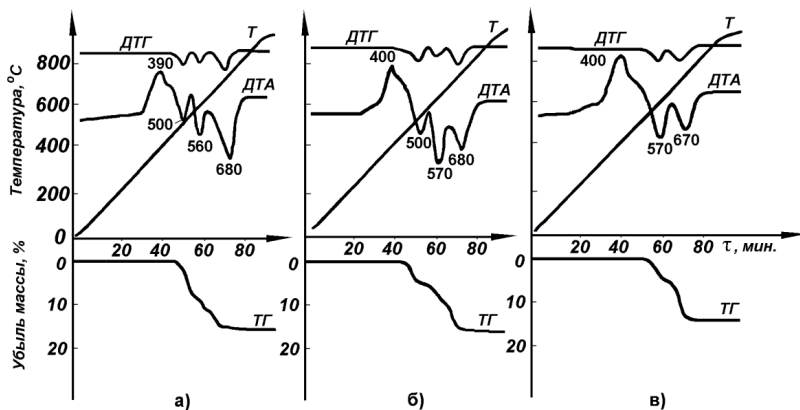
Последовательность процессов при нагреве сульфатов железа (II) и железа (III) (рисунок 16) в инертной среде можно представить в следующем виде:



Обезвоженные при 350-400 °С сульфаты диссоциируют в интервале температур 600-730 °С, т.е. эндотермический эффект при 550 °С не связан с диссоциацией продукта окисления.

Для определения характера этого эффекта были получены термограммы смесей пирита с различными количествами сульфатов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  (рисунок 17).

На кривых ДТА, полученных для смесей пирита с сульфатами, отмечены эндотермические эффекты при 480-500, 550-570 и 670-680 °С, сопровождающиеся потерей массы; на термограммах смесей с оксидом железа эндотермический эффект при 480-500 °С практически не выражен.



а) с  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; б) с  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ; в) с  $\text{FeSO}_4$   
(Расход добавок – 10 % от массы пирита)

Рисунок 17 - Термограммы смесей пирита с  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeSO}_4$

На рисунке 18 приведены зависимости величин тепловых эффектов при 480-500 и 550-570 °С, отнесенные к единице массы смеси от расхода добавок, а на рисунке 19 аналогичные зависимости для потери массы проб. Характер зависимостей свидетельствует о том, что присутствие сульфатов в пробе влияет на изменение массы пробы и при 480-500, и при 550-570 °С, а присутствие оксида железа лишь при 550-570 °С.

Таким образом, при нагреве пирита в инертной атмосфере, на термограммах регистрируется окисление сульфида адсорбированным кислородом при 380 °С, взаимодействие продукта окисления и примесей оксидов с сульфидом железа при 550-570 °С и диссоциация пирита при 670-680°С.

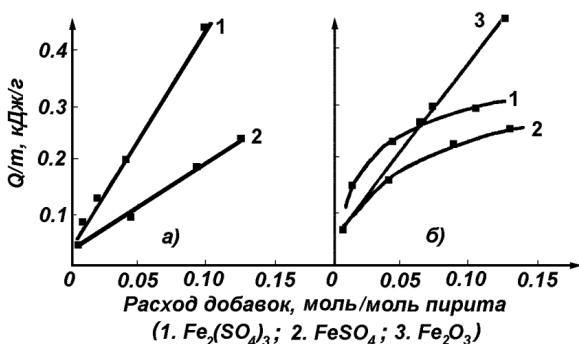
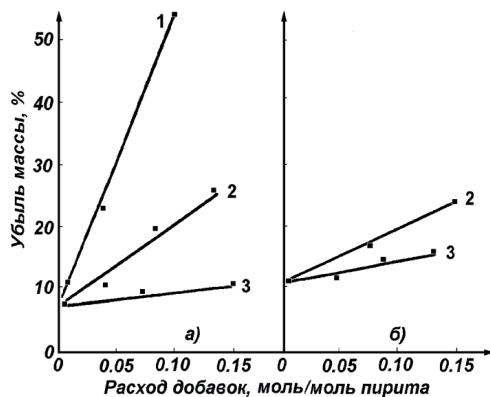


Рисунок 18 - Влияние расхода добавок на величину тепловых эффектов при 480-500 (а) и 550-570 °С (б)

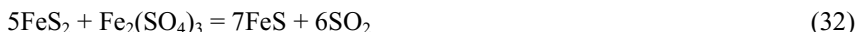


1 – Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>; 2 – FeSO<sub>4</sub>; 3 – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Рисунок 19 - Влияние расхода добавок на величину потери массы смеси при 480-500 (а) и 550-570°С(б) при нагреве смесей с постоянной скоростью

При нагреве пирита в окислительной среде тепловые эффекты при 380 и 550-670 °С выражены более четко, кроме того регистрируется эндотермический тепловой эффект при 480 – 550 °С, соответствующий взаимодействию сульфатов с пиритом.

Судя по изменению массы пирита в смеси с сульфатами, наиболее вероятными взаимодействиями при 480 – 500 °С являются следующие:



При 480 – 500 °С одновременно с пиротином может происходить образование и некоторого количества оксидов железа, что подтверждается влиянием расхода сульфатов на величины эффектов при 550 – 570 °С.

Для устранения влияния оксидов и адсорбированного кислорода на диссоциацию пирита изучению была подвергнута проба пирита, предварительно обработанная раствором соляной кислоты (1:1) при кипячении в течение 2 часов. Проба была затем отфильтрована, промыта на фильтре горячей водой до исчезновения в фильтрате ионов хлора и высушена при 40-50 °С до постоянного веса.

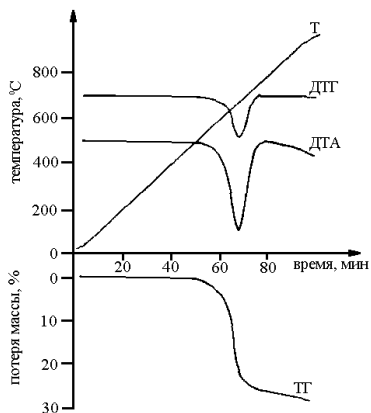


Рисунок 20 – Результаты ДТА пирита, отмытого от оксидов железа и адсорбированного кислорода (в атмосфере азота)

Высушенная проба была растерта в течение 20 мин. под слоем этанола и во влажном виде помещена в тигель дифференциального термогравиметрического анализатора. Нагрев проводился со скоростью 10 °/мин. Результат приведен на рисунке 20.

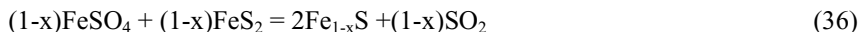
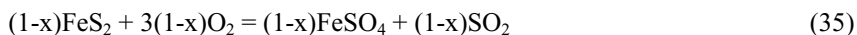
Результаты анализа подтверждают, что без предварительной тщательной подготовки пирита на его термогравитограмме фиксируются процессы, связанные с окислением и взаимодействием продукта окисления с сульфидом, налагающиеся на эндотермический эффект термической диссоциации пирита. Заметная диссоциация пирита происходит при 650 – 680 °С.

Таким образом, в вакууме процесс разложения пирита протекает в одну стадию при температуре 605 °С в соответствии с реакцией (34), (пределы x от 0,45 до 0,1):



и не сопровождается дополнительными химическими взаимодействиями.

В воздушной атмосфере при 556 °С происходит образование первичных кислородсодержащих соединений (окисульфидов), которые затем реагируют взаимодействуют с ядром пирита. Процесс может быть описан следующими реакциями (35, 36):



А при температуре 650 °С в воздушной среде протекает реакция разложения пирита на пирротин и серу и взаимодействие элементарной серы с кислородом газовой фазы в соответствии с реакциями (37, 38):



### 3.3 Кинетика термического разложения пирита

Важнейшим этапом создания основ технологии переработки пиритсодержащего полиметаллического сырья являются кинетические исследования реакции термической диссоциации пирита. Поскольку эта

реакция термодинамически разрешена и легко протекает при повышенных температурах, знание кинетических закономерностей ее выдвигается на первый план в связи с необходимостью воспроизводимого получения пирротинов определенного состава, обладающих тем или иным комплексом физических и физико-химических свойств, в первую очередь, магнитными свойствами.

Несмотря на многочисленные исследования по изучению сульфидов железа разнообразными методами, отсутствуют четкие данные по структуре и физико-химическим свойствам пирротинов, особенно полученных при термическом разложении пирита.

Исследования по изучению кинетики разложения пирита проводились на дифференциальном сканирующем калориметре STA 409 PC/PG компании NETZSCH, способном регистрировать изменение массы пробы с точностью 0,1 мкг и поддерживать заданную температуру с точностью  $\pm 1$  °С.

Исходными материалами служил мономинеральный пирит, состав приведен в разделе 3.1. Термическое разложение проводилось в азоте.

Тигель с навеской помещался в предварительно нагретую до заданной температуры печь, и навеска прогревалась до температуры печи в течение 3-6 мин (неизотермический режим), после чего температура навески поддерживалась постоянной в течение всего опыта, продолжительность которого составляла 100 мин.

Исследования проводились в интервале температур 550-700 °С, т.е. от температуры, при которой пирит начинает терять серу с заметной скоростью, до температуры, при которой основная масса пирита диссоциирует в неизотермических условиях во время прогрева пробы. Степень диссоциации определялась по изменению массы пробы относительно максимальной потери массы при диссоциации до моносulfида железа. Результаты влияния температуры на степень диссоциации проб пирита приведены в таблице 8.

Таблица 8 – Влияние температуры на степень разложения пирита

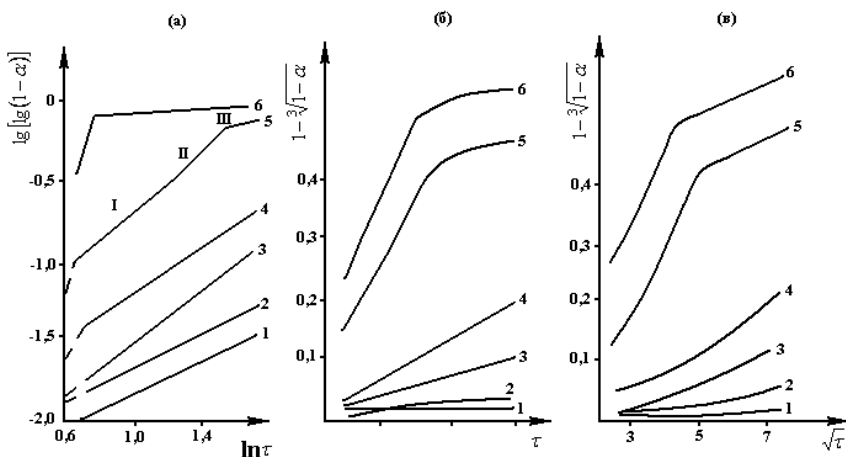
Температура, °С	Степень разложения, % за время, мин.							
	5	10	15	20	30	40	50	60
505	2,2	3,3	4,4	4,9	6,0	7,3	8,5	9,3
545	4,3	4,9	6,5	7,3	9,3	10,8	12,6	14,2
600	3,3	7,8	10,5	12,2	17,8	22,2	26,7	31,1
607	8,9	14,9	18,8	22,6	29,2	35,7	41,1	46,3
645	22,0	38,2	51,5	61,7	79,4	83,8	85,8	87,3
700	71,7	81,0	88,7	89,1	90,2	91,3	92,2	92,8

Экспериментальные данные обработаны по обобщенному топокинетическому уравнению (39) Ерофеева-Колмогорова.

$$\alpha = 1 - \exp(-K\tau)^n \quad (39)$$

Применимость уравнения подтверждается для всех материалов линейной зависимостью в координатах.

В изученном интервале температур все экспериментальные точки укладываются на прямые (рисунок 21а), однако, полученные анаморфозы имеют ряд изломов.



температура, °С: 1 – 505; 2 – 545; 3 – 605; 4 – 607; 5 – 645; 6 – 700.

Рисунок 21 – Обработка кинетических данных по уравнениям 39 (а), 41 (б), 42(в)

Первый излом на анаморфозе совпадает по времени с границей неизотермической области, процесс до этого излома лимитируется скоростью теплообмена и из дальнейшего рассмотрения исключается. Последующие изломы соответствуют изменению характера процесса, и их интерпретация дана ниже.

В приложении А, таблица А.1 приведены рассчитанные методом наименьших квадратов значения коэффициентов  $n$  и  $K$ , а также значения логарифмов констант скорости, рассчитанные по уравнению (40) Саковича:



$$K = nK^{1/n} \quad (40)$$

По значениям параметра  $n$  [129] можно предположить, что с повышением температуры процесс диссоциации пирита все больше сдвигается в кинетическую область, а при степени превращения более 0,78-0,82 становится диффузионным, т.е. характер процесса зависит как от температуры, так и от степени превращения.

Обработка результатов по кинетическому (рисунок 21, таблица 9)

$$1 - \sqrt[3]{1 - \alpha} = K\tau \quad (41)$$

и диффузионному (рисунок 21, таблица 9)

$$1 - \sqrt[3]{1 - \alpha} = K\sqrt{\tau} \quad (42)$$

уравнениям, а также характер линий подтверждают переход процесса из диффузионной области в кинетическую при повышении температуры выше 550 °С. При степени превращения 0,78 – 0,82 процесс вновь становится диффузионным.

Таблица – 9 Результаты обработки кинетических данных ( $\ln K$ ) по кинетическому и диффузионному уравнениям

Материал	$\frac{10^3}{T}$	По урав. 40	По урав. 41 до перелома	По урав. 42 после перелома
Пирит	1,285	-	-2,366	-
	1,222	-3,122	-	-
	1,145	-2,752	-	-
	1,136	-2,574	-	-
	1,089	-1,870	-	-1,386
	1,027	-0,971	-	-1,705

Обработка экспериментальных данных по кинетическому уравнению 1 порядка (таблица 10),

$$\lg \frac{1}{1 - \alpha} = K\tau \quad (43)$$

характерному для процессов, лимитируемых скоростью образования активных центров, и по диффузионному уравнению Дроздова-Ротиняна (таблица 10), описывающему скорость  $M$  самотормозящих процессов, лимитируемых образованием малопористой пленки продукта реакции с коэффициентом сопротивления  $\beta$ , показала, что уравнение (42) применимо при степени превращения ниже, а уравнение (44) выше 0,78-0,82.

$$M = \frac{1}{\tau} \ln \frac{1}{1-\alpha} - \beta \frac{\alpha}{\tau} \quad (44)$$

Таблица 10 – Результаты обработки по уравнениям 1-го порядка (а) и Дроздова-Ротиняна (б)

Материал	$10/T^3$	$\lg K$	$\beta$	$\lg M$
Пирит (а)	1,285	-	-	-
	1,220	-3,031	-	-
	1,145	-2,562	-	-
	1,136	-2,458	-	-
Пирит (б)	1,089	-1,686	0,635	-2,194
	1,027	-0,674	1,012	-2,456

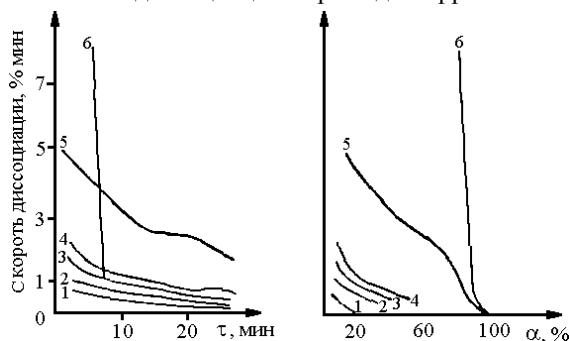
При степени превращения 0,78 - 0,82 образцы сульфида имеют атомное отношение железа к сере, равное 0,82 - 0,85, что приближенно соответствует составу границы области гомогенности пирротина со стороны серы [130]. Переход через эту границу сопровождается изменением кинетических параметров процесса, что отражается образованием изломов на кинетических кривых.

Для объяснения характера второго излома на анаморфозах (рисунок 21а) были построены зависимости скоростей реакции диссоциации пирита от продолжительности и степени превращения (рисунок 22).

При температуре процесса 607 и 645 °С на графиках заметна задержка спада скорости отгонки серы, соответствующая времени, при котором наблюдается излом на анаморфозах (рисунок - 21а). В работе [122] подобный излом, зафиксированный при 600 и 625 °С, объясняется изменением условий теплообмена.

Мы считаем, что подобный характер зависимостей (рисунок 22) обусловлен возможностью одновременной диссоциации пирита и пирротина. Графики (рисунок 22), построенные по общей потере массы образца, являются

суммарными для двух параллельно протекающих процессов. При температуре ниже 600 °С диссоциация пирротина развита слабо и потеря серы происходит преимущественно за счет диссоциации пирита до пирротина.



а)

б)

Температура, °С: 1 – 505; 2 – 545; 3 – 600; 4 – 607; 5 – 645; 6 – 700

Рисунок 22 – Зависимость скорости диссоциации пирита от времени (а) и степени превращения (б)

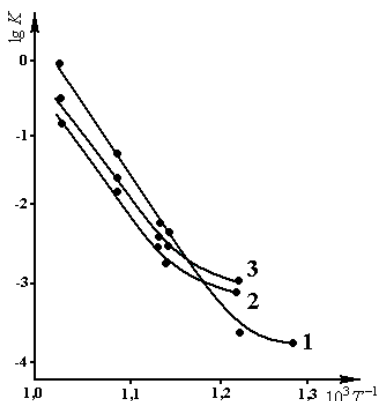
В интервале температур 600 – 650 °С скорость диссоциации пирротина становится заметной и количество серы, отогнанной из пирротина, увеличивается по мере увеличения количества пирротина, образующегося из пирита. При этом максимумы скорости диссоциации пирита и пирротина смещены, на рисунке 22 отмечается замедление спада скорости суммарной отгонки серы, а на рисунке 16 отмечается излом на анаморфозе. При температуре выше 650 °С интенсивно происходит диссоциация пирита, образование пирротина и его диссоциация, максимумы скоростей смещены мало и суммарные кривые не дают изломов.

Приняв это положение, для расчета энергии активации пирита нами были использованы значения констант скорости для начальных участков кинетических зависимостей. На рисунке 23 приведены зависимости констант скоростей, рассчитанные по уравнениям (39, 41, 43) от обратной температуры.

При температуре выше 550 °С зависимость констант скорости от температуры подчиняется уравнению Аррениуса, ниже этой температуры наблюдаются отклонения от прямолинейной зависимости и энергия активации уменьшается по мере уменьшения температуры, т.е. процесс сдвигается в

диффузионную область. Скорость диссоциации сульфидов зависит от равновесного давления серы над сульфидом [131].

При температурах ниже 550 °С равновесное давление паров серы над пиритом не превышает 1,0 - 1,5 мм. рт. ст. [91]. Замедленная диффузия серы по тонким порам в объеме пирита, замедленный отвод паров серы от реакционной поверхности определяют диффузионный характер реакции при низких температурах. Повышение температуры процесса повышает равновесное давление паров серы, а развитие процесса приводит к увеличению размера пор, что и смещает при повышении температуры процесс из диффузионной в кинетическую область. На внешнедиффузионный характер процесса термического разложения пирита при низких температурах указывает уменьшение начальной температуры диссоциации пирита в вакууме.



1,2,3 – кривые, построенные по уравнениям 39, 41, 43

Рисунок 23 – Зависимость констант скорости диссоциации пирита от температуры

Величины энергии активации, рассчитанные для прямолинейных участков зависимостей, приведенных на рисунке 23 для пирита, изменяются в пределах от 192,5 – 294,0 кДж/моль.

Значения энергии активации, полученные с помощью уравнения Ерофеева-Колмогорова, несколько превышают результаты, полученные по уравнению 1-го порядка и кинетическому, которые, в свою очередь, практически совпадают. Это несоответствие может быть объяснено специфическими особенностями обобщенного топокинетического уравнения и неуправляемым переходом от неизотермического к изотермическому режиму.

Характер зависимости величины энергии активации от степени разложения пирита подтверждает, что по мере протекания процесс переходит из диффузионной в кинетическую область, затем, при степени превращения близкой к 0,8-0,9, процесс вновь смещается в диффузионную область. Участок роста энергии активации соответствует разложению пирита в диффузионной области. При степени превращения 50-80 % налагается процесс диссоциации пирротина и при степени превращения выше 80-85 % этот процесс становится определяющим и сдвигается в диффузионную область по мере отгонки серы. Таким образом, во всем интервале степеней превращения процесс разложения пирита описывается обобщенным кинетическим уравнением Ерофеева-Колмогорова, что подтверждает его топокинетический характер. Энергия активации зависит от температуры и степени протекания процесса.

Процесс разложения протекает стадийно, причем сначала происходит распад пирита до высокосернистого пирротина, затем диссоциация пирротина внутри его области гомогенности.

Разложение пирита в двухфазной области пирит-пирротин по мере роста температуры переходит из диффузионной области, контролируемой внешней диффузией при малых равновесных давлениях серы над пиритом, в кинетическую.

Разложение в области гомогенности пирротина происходит в диффузионном режиме, и скорость процесса лимитируется диффузией паров серы через слой малосернистого сульфида на поверхности пирротина.

При температуре 600 °С и выше вторая стадия процесса может начаться на поверхности зерен до завершения первой стадии, что вызывает некоторое увеличение скорости отгонки серы.

Значения энергии активации, найденные с помощью уравнения Ерофеева-Колмогорова (285-310 кДж/моль), близки к полученным по аналогичной методике экспериментов и расчета значениям [104], а найденные по уравнению (25) и определенным по экспериментальным значениям скоростей процесса (200-222 кДж/моль), близки к приведенным в работах [63-65].

Для определения влияния крупности пирита на скорость и величину энергии активации процесса разложения пирита был проведен ряд экспериментов по определению кинетических параметров процесса в неизотермических условиях.

Обработка экспериментальных данных, полученных при равномерной скорости нагрева, проводилась по уравнениям, использующим скорости изменение массы навески и температуры - уравнения (44-46) [105], а также простого и дифференциального изменения массы и температуры – уравнение (47, 48).

$$\lg \Delta t = \frac{E}{2.303RT} + const \quad (45)$$

$$\lg m = 2 \lg T = \frac{E}{2.303RT} + const \quad (46)$$

$$\lg \Delta m = \frac{E}{2.303RT} + const \quad (47)$$

$$\left( \frac{E}{2.303RT} \right) \cdot \frac{1}{T} = -x + \frac{\Delta \lg \frac{dw}{d\tau}}{\Delta \lg W_2} \quad (48)$$

При степени превращения менее 50-70 % экспериментальные зависимости, полученные при обработке данных по уравнениям (44-47), оказались линейными (таблица 11), что позволило использовать их для определения энергии активации процесса. Результаты свидетельствуют, что в изученных пределах крупность зерен не оказывает заметного влияния на скорость термической диссоциации пирита.

Таблица 11 – Энергия активации разложения пирита различной крупности

Класс крупности, мм	Энергия активации (кДж/моль) по уравнениям			
	45	46	47	48
– 0,105 + 0,05	264,0	217,6	285,3	286,6
– 0,150 + 0,105	264,0	234,3	265,5	311,7
– 0,210 + 0,150	271,1	222,6	315,9	279,5
– 0,315 + 0,210	277,8	236,0	286,3	281,2
– 0,600 + 0,315	310,8	262,3	310,4	241,4

Как видно, величины энергии активации 270-310 кДж/моль, полученные по уравнениям формальной кинетики, совпадают с величинами, рассчитанными с использованием метода Фридмана и разработанных кинетических моделей 265-320 кДж/моль. Это говорит о том, что разработанная кинетическая модель адекватно описывает процесс термического разложения пирита, и подтверждает точность определения величин энергий активации процесса.

## Выводы

1. Процесс термического разложения пирита в вакууме описывается одностадийной кинетической моделью со схемой:  $A \rightarrow B$ , где  $A$  – исходное вещество,  $B$  – конечный продукт: пирротины. Скорость процесса достигает максимума при 605 °С.

2. В атмосфере воздуха разложение пирита при повышении температуры сопровождается двумя эндоэффектами при 556 и 650 °С, и описывается двухстадийной кинетической моделью со схемой:  $A \rightarrow B \rightarrow C$ . При 556 °С происходит образование промежуточного продукта  $B$  (оксисульфидных комплексов или кислородсодержащих химических соединений). Затем промежуточный продукт  $B$  взаимодействует с пиритным ядром. При 650 °С одновременно происходит термическое разложение пирита по схеме  $B \rightarrow C$  с образованием конечного продукта  $C$  – пирротина переменного состава и одновременным окислением элементарной серы в газовой фазе.

3. Значения энергий активации показывают, что в воздушной атмосфере первая стадия характеризуется величиной энергии активации 100 – 110 кДж/моль и лимитируется диффузионными стадиями, вторая стадия с энергией активации 310 – 320 кДж/моль лимитируется скоростью кристаллохимических превращений.

4. Диссоциация пирита в двухфазной области по мере роста температуры переходит из диффузионной области, контролируемой в основном внешней диффузией, в кинетическую. Диссоциация в области гомогенности пирротина протекает в диффузионном режиме, и скорость процесса лимитируется скоростью диффузии серы через слой малосернистого сульфида к поверхности пирротина. При температуре 600-650 °С скорости первой и второй стадий сравниваются.

5. Во всем интервале степеней превращения 50-85 % процесс диссоциации пирита описывается обобщенным кинетическим уравнением Ерофеева-Колмогорова, что подтверждает его топокинетический характер. Энергия активации зависит от температуры и степени протекания процесса.

6. Разработанные одно и двухстадийная кинетические модели адекватно описывают процесс разложения пирита, что подтверждается совпадающими величинами энергии активации процесса, рассчитанные по различным кинетическим уравнениям (270-310 кДж/моль) и с использованием метода Фридмана и разработанных кинетических моделей (265-320 кДж/моль).

## **4 Свойства пирроотинов и их поведение при термической обработке**

### **4.1 Синтез пирроотинов из пирита**

Для изучения свойств пирроотинов и их поведения при металлургической переработке нами были синтезированы образцы нестехиометрических пирроотинов из пирита и проведена их идентификация.

Для получения гомогенизированных пирроотинов был использован исходный пирит, состав которого приведен в разделе 3.1.

Получение вели по следующей методике. Навеска мономинерального пирита разлагалась в атмосфере с ограниченным количеством кислорода в алуноводной лодочке, помещенной в кварцевый реактор, с получением огарка, содержащего различное количество серы.

Навеска продукта разложения загружалась в кварцевую ампулу, которая вакуумировалась, запаивалась и помещалась в печь для отжига. Отжиг-гомогенизация продуктов разложения пирита проводилась по схеме: нагрев до температуры 850 °С, выдержка при этой температуре в течение 7 суток и затем охлаждение по двум режимам: закалка гомогенизированных образцов в жидком азоте, медленное охлаждение образцов в течение 2 суток до 320 °С, выдержка при этой температуре в течение 2 суток, затем охлаждение вместе с печью.

Исходные пробы и продукты синтеза анализировались химическим, рентгенографическим, электронно-микроскопическим анализами, определялась их магнитная восприимчивость, снимались их Мессбауэровские спектры. Содержание железа в пирроотине определялось по известной зависимости  $d_{102}$  от атомного содержания железа в пирроотине [70].

### **4.2 Свойства синтезированных пирроотинов**

#### **4.2.1 Структура синтезированных пирроотинов**

В целях установления сверхструктур полученных пирроотинов нами были проведены рентгенографические исследования образцов синтетических пирроотинов. Исследования проводились на дифрактометре ДРОН-3 с фиксированием полных дифрактограмм в пределах 8 - 148°. Использовалось  $\text{CoK}$  - излучение. Рабочий ток 30 мА при напряжении 30 кВ.

Результаты рентгенографического изучения (таблица 12) показывают, что гомогенизированный пирроотин в полученных пробах представлен не одной



модификацией. Все полученные пирротины имеют гексагональную структуру в независимости от состава и тепловой предыстории.

Пирротины, синтезированные из пирита в независимости от тепловой предыстории образуют гексагональную структуру с двумя типами решеток: при содержании железа в пирротине – 45,72 – 46,12 % ат. тип решетки 3С, при большем - 2А7С, что подтверждается рентгенофазовыми исследованиями продуктов разложения.

Таблица 12 – Характеристика синтетических пирротинов

№ проб	Fe ат. %	S/Fe ат.	Тип реш.	Удельная магнитная восприимч. $\chi \cdot 10^{-6}$ ед. СИ/г	Примечание
1	45,75	1,186	3С	820	Закалка в азоте
2	45,80	1,183	3С	850	
3	45,90	1,179	3С	880	
4	46,0	1,174	3С	950	
5	46,0	1,174	3С	950	
6	46,02	1,173	3С	975	
7	46,12	1,168	2А7С	1020	
8	46,12	1,168	2А7С	1020	
9	46,30	1,160	2А7С	1250	
10	46,30	1,160	2А7С	1250	
11	46,75	1,139	2А7С	1300	Медленное охлаждение
12	46,80	1,137	2А7С	1320	
13	47,03	1,126	2А7С	1330	
14	47,10	1,124	2А7С	1305	
15	47,50	1,105	2А7С	1050	
16	47,50	1,105	2А7С	1050	
17	48,40	1,058	2А7С	75	

#### 4.2.2 Магнитные свойства синтетических пирротинов

Магнитные свойства пирротинов изучались рядом авторов. Анализ магнитных свойств пирротинов с составами, промежуточными между FeS и Fe<sub>0,875</sub>S может быть выполнен по диаграмме магнитных фаз на рисунке 2. Для составов, содержащих 48 ат. % железа, наблюдается антиферромагнитное поведение. У соединений в области, заключенной между составами с 47,03 и 47,36 ат. % железа, (содержащей промежуточные или низкотемпературные

гексагональные пирротины), обнаруживается очень резкое возрастание магнитной восприимчивости, сохраняющейся лишь в незначительной температурной области.

Исследования показали (таблица 12), что магнитные свойства пирротинов определяются их составом. При содержании серы в пирротине от 54,55 до 52,63 ат. % пирротин проявляет явно ферромагнитные свойства, и его магнитная восприимчивость возрастает от 565 до  $1280 \cdot 10^{-6}$  ед. СИ/г. При дальнейшем уменьшении содержания серы магнитные свойства пирротина резко изменяются – пирротин начинает проявлять свойства антиферромагнетика и магнитная восприимчивость образцов скачкообразно изменяется от 1280 до  $25 \cdot 10^{-6}$  ед. СИ/г. Как видно из таблицы 12 это не предопределяется изменением типа кристаллической структуры пирротина.

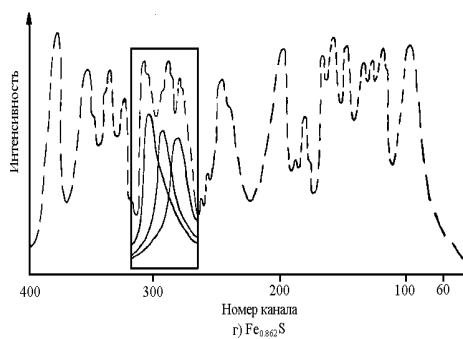
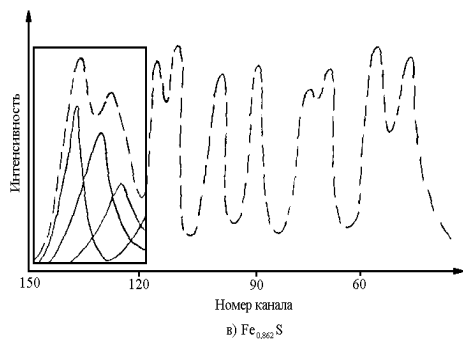
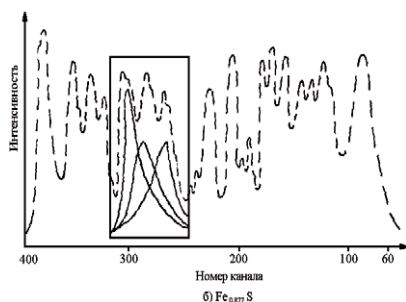
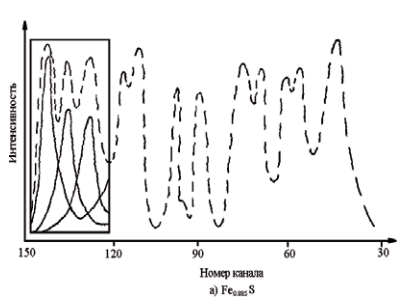
Таким образом, состав и свойства пирротинов, синтезированных из пирита - тип сверхструктуры, магнитные свойства аналогичны природным пирротинам и пирротинам, синтезированным из железа и серы. Т.е., результаты последующих исследований поведения синтезированных пирротинов могут быть распространены как на природные пирротины, так и пирротины, синтезированные другими способами.

### **4.3 Мессбауэровские исследования структурных особенностей синтетических пирротинов**

Широкую информацию при изучении состояния окисления, спинового состояния, магнитного состояния, координации и степени ковалентности связи атомов железа в соединениях дает эффект Мессбауэра. Мессбауэровский спектр FeS со структурой троилита при комнатной температуре представляет собой один шестикомпонентный пик, обусловленный антиферромагнитноупорядоченными атомами железа. Детальное изучение синтетического FeS [106] дало основание предположить, что соединение FeS нестехиометрично и имеет состав  $Fe_{1-x}S$  ( $X = 0,004 - 0,006$ ) и при  $X = 0,000$  является двухфазным. При изучении моноклинных пирротинов получен трехкомпонентный спектр и предположен четвертый спектр со сверхтонким расщеплением. Изучая Мессбауэровские спектры синтетических пирротинов с составами, промежуточными между FeS и  $Fe_7S_8$  в работе [107] наблюдали два спектра в области составов 49,5 – 48,5 ат. % железа. Изучая семь синтетических образцов Шварц и Воган [78] сделали предположение, что при низкой температуре существует серия дискретных стехиометрических или близких к стехиометрическим фаз ( $Fe_9S_{10}$ ,  $Fe_{10}S_{11}$ ,  $Fe_{11}S_{12}$ ) представляющих собой системы с различными схемами упорядочения вакансий. Однако, наблюдаемые

спектры природных и синтетических пирротинов пока не имеют однозначной интерпретации. В описанных работах для рентгенографии, магнитного изучения и Мессбауэровской спектроскопии использовались образцы природных пирротинов и пирротинов, синтезированных из железа и серы. В работе [1] опубликованы материалы по изучению продуктов термического разложения пиритных материалов, но в них отсутствуют результаты изучения продуктов, полученных при тепловой обработке пиритов по заранее спланированной программе.

Рентгенографические исследования продуктов разложения пирита показали наличие в них пирротинов различного состава. Об этом же свидетельствовали Мессбауэровские спектры пирротинов полученных без отжига-гомогенизации продуктов разложения пирита.



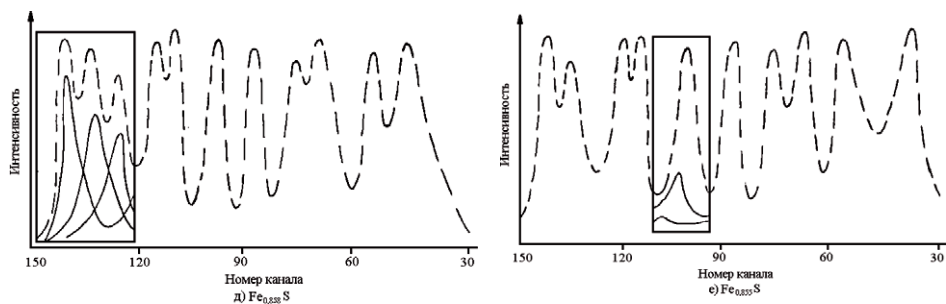


Рисунок 24 – Мессбауэровские спектры синтетических пирротинов

Мессбауэровские исследования синтезированных гомогенизированных пирротинов были выполнены на установке ЯГРС-4 в режиме с постоянным ускорением источника с накоплением в многоканальном анализаторе типа IP-4840 фирмы “Nokia” (Финляндия) (таблица 13). Источником гамма-квантов служил  $^{57}\text{Co}$  в матрице хрома. Все измерения проводились при комнатной температуре. Калибровка Мессбауэровских параметров осуществлялась относительно нитропруссита натрия (изомерный сдвиг;  $E1/u^{57}\text{Fe}$ / эффективное магнитное поле, Нэф). Точность определения фазовых составляющих пирротинов определялась после обработки спектров на ЭВМ по программе, с использованием метода наименьших квадратов и составляла величину: для изомерного сдвига – 0,02 мм/с, для Нэф –  $\pm 0,5$  кЭ (килоэрстед). Результаты измерений представлены на рисунке 24 и в таблице 13.

Из результатов Мессбауэровской спектроскопии (таблица 13) видно, что в спектрах поглощения присутствуют в основном 3 подрешетки с набором эффективных магнитных полей состава: Нэф. = 304 кЭ; 253 кЭ; 224,5 кЭ. Однако, в некоторых образцах определено до 5 подрешеток, со статистическим весом парамагнитных составляющих 1-5 %.

Мессбауэровский спектр FeS со структурой троилита при комнатной температуре представляет собой один шестикомпонентный пик, обусловленный антиферромагнитно – упорядоченными атомами железа.

Различные образцы характеризуются различной ориентацией спинов. Переориентации спинов железа не соответствуют значительные структурные изменения. Набор подрешеток ферромагнитных и антиферромагнитных проб аналогичен, различен их статистический вес. Ни в одном из изучаемых образцов трехвалентное железо не присутствует. В пользу этого говорит величина химического сдвига и относительно небольшие значения эффективного магнитного поля.

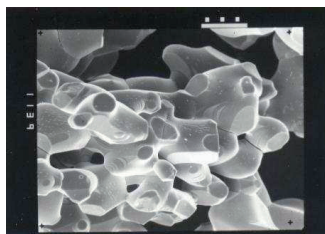
Таблица 13 – результаты Мессбауэровской спектроскопии синтетических пирроотинов

Fe <sub>1-x</sub> S	Содержание S, % ат.	Сверхтонкое магнитное поле		Изомерный сдвиг, мм/с	Квадрупольное расщепление, мм/с	Компонент сверхтонкой структуры СТС
		H <sub>эфф</sub> , кЭ	Статист. вес %			
Fe <sub>0,885</sub> S	53,05	0,0	1,8	0,262	0,672	1
		0,0	1,35	0,084	0,191	2
		304,7	26,56	0,134	0,173	3
		293,1	12,07	0,135	0,159	4
		252,9	29,51	0,149	0,105	5
Fe <sub>0,877</sub> S	53,27	250,4	31,66	0,227	0,168	2
		246,4	27,38	0,208	0,383	3
		301,6	40,97	0,201	0,088	1
Fe <sub>0,862</sub> S	53,7	0,0	4,74	0,213	0,579	1
		304,0	39,20	0,172	0,077	2
		253,0	23,39	0,152	0,064	3
		225,6	32,67	0,202	0,156	4
		304,0	38,0	0,183	0,077	1
Fe <sub>0,862</sub> S	53,7	253	25,40	0,157	0,066	2
		224	36,60	0,232	0,162	3
		258	39,92	0,284	0,077	2
Fe <sub>0,858</sub> S	53,80	249,7	28,73	0,240	0,442	3
		302,4	31,35	0,157	0,106	1
Fe <sub>0,855</sub> S	53,90	304,0	37,53	0,300	0,079	1
		253,0	26,03	0,300	0,043	2
		224,3	36,44	0,300	0,174	3

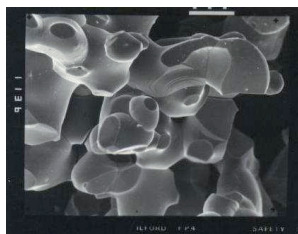
Таким образом, пирротин, синтезированный из пирита, содержит несколько различных сверхструктур, тип которых аналогичен сверхструктурам природных пирроотинов и пирроотинов, синтезированных из железа и серы. Количество компонентов сверхтонкой структуры зависит от состава пирротина и при уменьшении содержания серы увеличивается.

### 4.3.1 Электронно-микроскопическое изучение образцов синтетического пирротина

Синтетические пирротины, характеристика которых приведена в таблице 2, подвергались электронно-микроскопическому анализу.



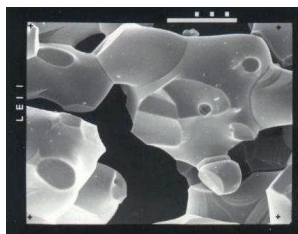
а) x 200



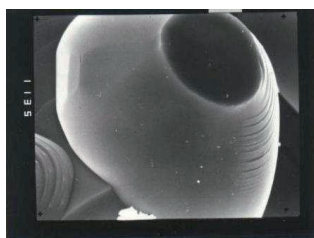
б) x 100



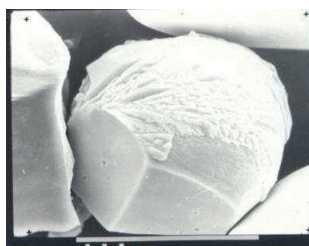
в) x 300



г) x 450



д) x 1500



е) 700

а) – проба 9; б) – проба 10; в) – проба 10; г) – проба 7; д) – проба 9;  
е) – проба 10

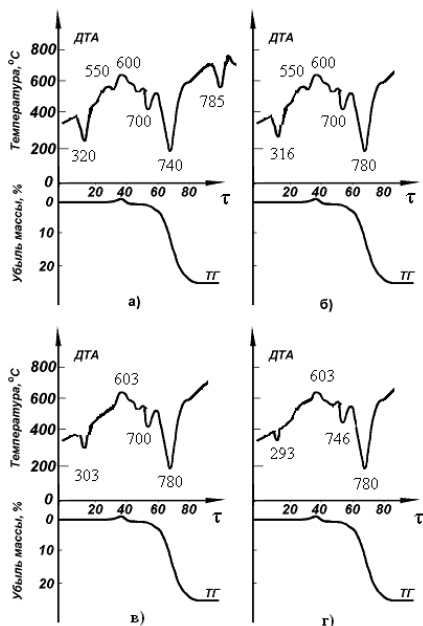
Рисунок 25 – Микрофотографии синтезированных пирротинов

Микроскопические исследования (рисунок 25) были выполнены на электронном сканирующем микроскопе JEOL ISM – 25S 3. Крупность проб составляла + 70 – 100 микрон. Номера проб в подрисуночной надписи соответствуют номерам, приведенных в таблице 2.

Проведенные нами электронно-микроскопические исследования показали, что пирротины представлены плотными, хорошо упакованными частицами без трещин и пор. На отдельных зернах видны волнообразные наплывы, отражающие анизотропность свойств образцов. Следует отметить законченность формирования частиц большого и маленького размера.

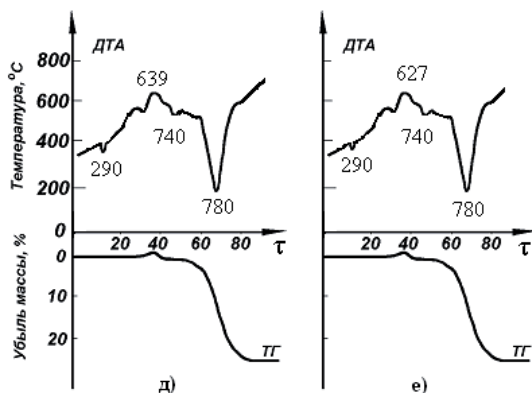
#### 4.4 Дифференциальный, сканирующий термогравиметрический анализ пирротинов

Термогравиметрические исследования пирротинов проводились в воздушной атмосфере (Приложение Б, рисунок Б3, рисунок 26). Исходные пирротины различались химическим составом, тепловой предысторией, кристаллической структурой, магнитными свойствами и т.д.



а)  $Fe_{0,855}S$  б)  $Fe_{0,860}S$  в)  $Fe_{0,875}S$  г)  $Fe_{0,888}S$

Рисунок – 26 Термогравитогаммы пирротинов в атмосфере воздуха



д)  $\text{Fe}_{0,889}\text{S}$  е)  $\text{Fe}_{0,90}\text{S}$

Рисунок – 26 Термогравитогаммы пирротинов в атмосфере воздуха

На одних термограммах отмечается эндотермический эффект без изменения массы при 315-320 °С, экзотермические эффекты, начинающиеся при 480-512 °С и 550-560 °С, сопровождающиеся увеличением массы до 4,84 %, эндотермические эффекты при 600 °С и 700-780 °С, сопровождающиеся потерей массы навески. Отмечается 3 характерных участка на кривой ТГ, характеризующих 3 различных процесса, протекающих в этом интервале температур.

Другой тип термогравитогамм характеризуется эндоэффектом при 293 °С без изменения массы, экзоэффектами при 603 – 640 °С, сопровождающимся увеличением массы до 3,66 % и дальнейшим постепенным уменьшением массы, эндотермическими эффектами при 700-780 °С. Пробы пирротинов, дающие разные результаты термогравитогамм, отличаются атомным отношением железа : сера. При уменьшении содержания серы до 53,33 %, что соответствует формульному составу пирротина  $\text{Fe}_{0,875}\text{S}$ , переломы на кривой ТГ исчезают.

Результаты изучения поведения пирротинов при повышении температуры можно объяснить следующим образом при 320 – 293 °С фиксируются магнитные превращения в пирротине. В интервале температур 480 – 512 °С процесс хемосорбции и 550 – 560 °С – взаимодействие первичных кислородсодержащих соединений с пирротинном, 603 – 640 °С – окисление сульфидного ядра.



Таким образом, результаты термогравиметрического анализа показали, что при нагревании происходит ряд процессов, отличающихся друг от друга природой возникновения.

## 4.5 Определение теплоемкости синтезированных пирроотинов

Составы синтезированных пирроотинов, теплоемкость которых изучалась в работе, представлены в таблице 14. В имеющейся справочной литературе теплоемкости пирроотинов такого состава нами не найдено, что послужило основанием для пополнения справочных данных. На основании результатов дифференциальной сканирующей калориметрии пирроотинов составов от  $Fe_{0,855}S$  до  $Fe_{0,90}S$  (рисунок 26) нами были определены величины удельной теплоемкости (таблица 14). Теплоемкость рассчитывалась на основании величины энтальпии, фиксируемой на протяжении всего процесса нагрева материала. Расчет проводится по следующей формуле (49) [99]:

$$C_p = (T) = \frac{dH(T)}{dT} \cdot \frac{1}{m} \quad (49)$$

$C_p$  – экспериментальная величина, определенная по кривой ДСК (Дж/моль·°C),  $dH$  – изменение энтальпии (Дж),  $dT$  – изменение температуры (°C),  $m$  – масса (г).

Истинная величина теплоемкости определяется в соответствии с формулой (50):

$$C_p = \frac{m_{\text{стандарт}}}{m_{\text{образец}}} \cdot \frac{DSC_{\text{образец}} - DSC_B}{DSC_{\text{стандарт}} - DSC_B} \cdot C_{p, \text{эксп.}} \quad (50)$$

$C_p$  – экспериментальная величина, определенная по кривой ДСК (Дж/моль·°C),  $C_{p\text{стандарт}}$  – стандартная специальная величина теплоемкости для прибора STA 409 PC/PG (Дж/моль·°C),

$m_{\text{стандарт}}$  – масса стандартного эталона (мг),  $m_{\text{образец}}$  – масса образца (мг),

$DSC_{\text{образец}}$  – величина DSC сигнала при температуре выбранного (теплового эффекта) пика,

$DSC_{\text{стандарт}}$  – величина DSC сигнала при температуре теплового эффекта стандарта,

$DSC_B$  – величина DSC сигнала при анализируемой температуре относительно базовой линии. Точность измерения температуры  $\pm 1$  °C.

Установлено, что в точке Кюри величина теплоемкости синтезированных пирротинов в зависимости от содержания серы (от 53,05 до 53,27) при температурах 320 – 303 °С уменьшается от 73,42 до 73,30 Дж/моль·°С. Как показали результаты исследований величина теплоемкости пирротинов составов  $Fe_{0,885}S$  и  $Fe_{0,888}S$  при температурах 294 – 293 °С составляет 39,99 и 39,92 Дж/моль·°С соответственно. Возникновение аномальных отклонений теплоемкостей при температурах 294 – 293 °С было зафиксировано в работах других исследователей, однако интерпретация результатов требует более глубоких исследований.

Теплоемкость пирротинов  $Fe_{0,855}S$  –  $Fe_{0,888}S$  практически не зависит от состава и составляет при температуре 550 °С 73,30 Дж/моль·°С, в интервале температур 600 – 615 °С – 73,20 Дж/моль·°С, при температурах 740 - 783 °С – 71,50 Дж/моль·°С.

С увеличением температуры теплоемкость пирротинов составов от  $Fe_{0,855}S$  –  $Fe_{0,90}S$  уменьшается.

Таблица 14 – Теплоемкость пирротинов составов от  $Fe_{0,855}S$  до  $Fe_{0,90}S$

T, °C	Площадь пика, Дж/г	$\Delta C_p$ Дж/моль·°C	$\Delta H$ , кДж/моль
$Fe_{0,855}S$			
320	8,63	73,42	2485
506	7,40	73,30	2485
550	7,40	73,30	2481
600	7,38	73,22	2478
750	7,20	71,90	2478
$Fe_{0,860}S$			
316	8,60	73,38	2485
500	7,40	73,30	2481
550	7,40	73,30	2481
615	7,36	73,20	2478
783	6,95	71,50	2478
$Fe_{0,877}S$			
303	7,40	73,30	2481
550	7,40	73,30	2481
603	7,38	73,22	2481
778	6,95	71,50	2478

Fe <sub>0,885</sub> S			
294	2,30	39,99	1200
550	7,40	73,30	2481
600	7,38	73,22	2481
746	7,15	72,15	2481
Fe <sub>0,888</sub> S			
293	2,28	39,92	1198
550	7,40	73,30	2481
612	7,36	73,20	2481
740	7,15	72,15	2481
Fe <sub>0,90</sub> S			
614	7,36	73,20	2481
702	7,15	72,15	2481
780	6,95	71,50	2481

## 4.6 Кинетические закономерности термического поведения пирротинов

Как было указано в литературном обзоре, поведение пирротинов при нагревании описывается неоднозначно [69]. Для раскрытия механизма и кинетических закономерностей термического поведения пирротинов были выполнены дифференциальный термический и дифференциальный сканирующий калориметрический анализы с пробами пирротинов отвечающих формулам: Fe<sub>0,855</sub>S, Fe<sub>0,860</sub>S, Fe<sub>0,875</sub>S, Fe<sub>0,888</sub>S, Fe<sub>0,889</sub>S, Fe<sub>0,90</sub>S (таблица 12, рисунок 26).

### 4.6.1 Исследования пирротинов в точке Нееля 320 °C

Многие исследователи изучали магнитные свойства нестехиометрических гексагональных пирротинов при повышении температуры. Так в работе Арнольда, опубликованной в 1966 году, отмечается влияния состава пирротина на температуру Нееля, в работе [1] (1981 г.) описаны магнитные свойства пирротинов в зависимости от состава, однако влияние состава пирротина на его высокотемпературные магнитные превращения не анализируются. В работах Новикова Г.В., Вогана, Крейга опубликованных в 1981 – 1998 гг. [69, 78, 108] продолжены исследования высокотемпературных магнитных превращений в пирротинах и выполнен анализ работ, описывающих механизм

высокотемпературных магнитных превращений пирротина и его зависимость от состава пирротина.

По литературным данным фазовые отношения в пирротиновой части диаграммы при температурах ниже 330 °С резко усложняются. По данным ряда публикаций температура Нееля постоянна во всем интервале существования твердого раствора [69,86]. По данным Арнольда [89] температура Нееля не постоянна, однако зависимость этой температуры от различных факторов не рассматривается. По мнению Новикова Г.В. [69] при температуре  $\approx 320^\circ\text{C}$  параметры элементарной ячейки структуры пирротинового твердого раствора претерпевают незначительный по величине скачок  $\beta$  – превращения (от 308 до  $320^\circ\text{C}$ ), причем тип кристаллической структуры в целом сохраняется. По данным некоторых источников точка  $\beta$ -перехода растягивается на некоторый интервал в соединениях, характеризующихся дефицитом, металла, происходит примерно при  $315^\circ\text{C}$  и отнесен к трансформационному переходу первого рода [88]. Однако другие авторы связывают  $\beta$ -переход с температурой Нееля во всей области составов. Эта точка зрения подтверждается измерениями удельной теплоемкости в широкой области температур, поскольку полученная величина согласуется со значением, предсказываемым для предложенного механизма [109].

Целью исследований было установление фазовых переходов в пирротиновой области в интервале температур 320-330 °С (в точке Нееля), так как эта область остается до сих пор весьма неизученной.

Исходным материалом служили пирротины, синтезированные из пирита состава от  $\text{Fe}_{0,855}\text{S}$  до  $\text{Fe}_{0,90}\text{S}$ . Эти пирротины рентгенографическим методом (раздел 2.2.4) были определены как гексагональные низкотемпературные пирротины, тип решетки 3С и 2А7С, по номенклатуре Вюнша [87]. Термический анализ проводился в инертной и воздушной атмосферах, со скоростью нагрева  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ . На рисунке 27 представлены результаты дифференциальной сканирующей калориметрии пирротина состава  $\text{Fe}_{0,855}\text{S}$ .

Результатами ДСК установлено, что наиболее развитый фазовый переход в точке Нееля  $320^\circ\text{C}$  отмечается у пирротина состава  $\text{Fe}_{0,855}\text{S}$ . При уменьшении содержания серы в пирротине до 52,93 % ( $\text{Fe}_{0,889}\text{S}$ ) происходит смещение температуры фазового перехода в область более низких температур от  $320$  до  $293^\circ\text{C}$ , с одновременным уменьшением величины эндозффекта. У пирротина состава  $\text{Fe}_{0,953}\text{S}$  точка Нееля практически не фиксируется.

Таким образом, установлено, что температура Нееля (антиферромагнитная точка Кюри) и величина сопутствующего переходу теплового эфффекта зависят от состава пирротина.

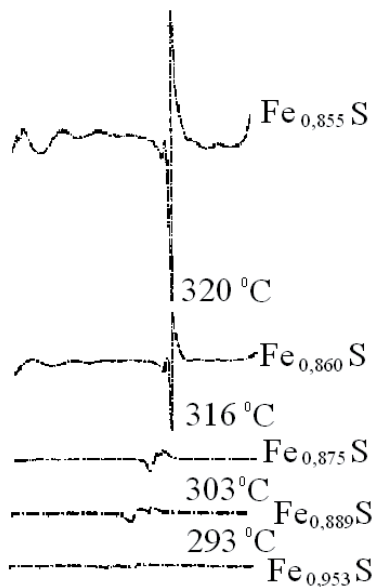


Рисунок 27 – Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии

Ниже температуры  $320^\circ\text{C}$  наблюдается антиферромагнитное поведение пирротинов. Особенно интересной представляется область, заключенная между составами с 48,0 и 47,0 ат. % железа (содержащая «промежуточные» или «низкотемпературные гексагональные» пирротины). У этих соединений в точках так называемого  $\gamma$ -перехода или анти-Кюри-точках Харальдсена обнаруживается очень резкое возрастание магнитной восприимчивости, сохраняющееся лишь в незначительной температурной области [69, 109]. Затем такое возрастание скачкообразно изменяется и резко снижается.

Таким образом, магнитные свойства пирротинов определяются их составом, как и отмечалось ранее. Как было сказано ранее, при уменьшении содержания серы в пирротинах от 53,9 до 52,93 ат. % (пирротины составов  $\text{Fe}_{0,855}\text{S}$  и  $\text{Fe}_{0,889}\text{S}$ ) проявляют явно ферромагнитные свойства, при этом их удельная магнитная восприимчивость возрастает от 1000 до  $1305 \cdot 10^{-6}$  ед. СИ/г. При дальнейшем уменьшении содержания серы пирротин начинает проявлять свойства парамагнетика, и магнитная восприимчивость образцов скачкообразно изменяется.

Характер изменения магнитных свойств пирротинов, получаемых при термическом разложении пиритов, позволяет прогнозировать его поведение в

процессе разложения пирита, и корректировать условия процессов обжига пиритсодержащего сырья.

#### 4.6.2 Кинетическая модель низкотемпературных фазовых переходов гексагонального пирротина

Как может быть ни в какой другой системе, физические свойства пирротинов, огромное разнообразие сверхструктур, многочисленные аномалии магнитных и электрических свойств тесно связаны с фазовыми отношениями в системе Fe – S, которые определяются ее термодинамикой. В то же время в наиболее интересном для этой системы температурном диапазоне роль кинетического фактора часто является определяющей, что приводит к тому, что равновесные фазовые отношения в системе изучать становится крайне сложно: 100 – 330 °С – это низкие температуры для твердофазовых процессов, однако при этих температурах химические превращения идут с необычайной интенсивностью [110-112].

В связи с этим нами была поставлена задача, изучить фазовый переход температуры Нееля с точки зрения кинетики, а также разработать кинетическую модель фазового перехода гексагональных пирротинов по схеме ферромагнетик → антиферромагнетик → парамагнетик при изменении температуры.

Кинетическая модель разработана с помощью программы Thermokinetics, которая позволяет зафиксировать и объяснить механизм процессов, протекающих с большой скоростью, и предложить модель происходящих превращений.

Изучался гексагональный, высокосернистый пирротин состава  $Fe_{0,855}S$ , обладающий наиболее сильным фазовым переходом в точке Нееля при 320 °С, как это было установлено в разделе 2.3.2

Для раскрытия стадийности процесса, типа каждой стадии и расчета кинетических параметров фазовых превращений в работе выполнены дифференциальные сканирующие калориметрические измерения при 3 скоростях нагрева 10, 20, 30 °С в минуту с последующей обработкой результатов посредством гибридного регуляризованного метода Гаусса-Ньютона.

Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (Приложение Б3), обработанные в кинетические кривые программой Thermokinetics и методом Гаусса-Ньютона, представлены на рисунке 27 и позволяют сделать вывод, что процесс фазового перехода протекает в 2 стадии:

первая – при температурах от 300 до 320 °С и имеет малый максимум, вторая – при температурах от 320 до 330 °С и характеризуется значительно большим максимумом.

При химических реакциях, в которых скорость реакции зависит от температуры согласно уравнению Аррениуса [99], максимумы кривых, полученных при разных скоростях нагрева, находятся при различных температурах. Чем выше скорость нагрева, тем более высокой температуре соответствует точка максимума. При фазовых переходах 2 рода максимумы кривых соответствуют одной и той же температуре независимо от скорости нагрева. По результатам кинетических кривых (рисунок 28) пики при скорости нагрева 30 и 10 градусов в минуту совпадают. Отклонения температуры пика при скорости нагрева 20 °С в минуту находятся в пределах точности измерений. Полученная зависимость температурных максимумов от скорости нагрева, подтверждает, что эндоэффект при 320 °С вызван процессом фазового перехода и характеризует антиферромагнитный переход пирротина (точка Нееля).

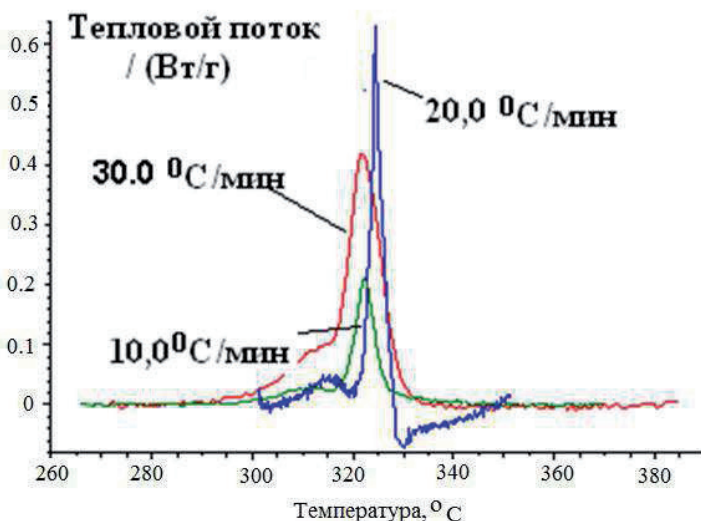


Рисунок 28 – Кинетические кривые фазового перехода пирротина при температуре Нееля, полученные при 3-х. скоростях нагрева

Кинетический анализ результатов процесса проводился для 2 температурных областей от 300 до 320 °С и от 320 до 330 °С по методу Фридмана (рисунок 29).

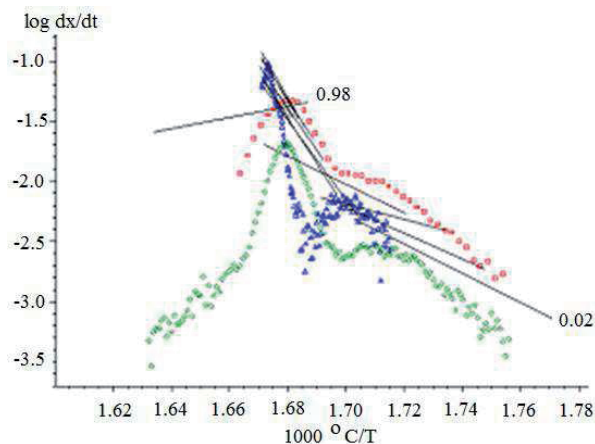


Рисунок 29 – Зависимость  $\log$  скорости нагрева от обратной температуры

На графике представлено изменение скорости процесса фазового перехода пирротина в зависимости от скорости нагрева образца в пределах степени превращения от 0,02 до 0,98. Максимумы на кривых, описывающих превращения, полученные при различных скоростях подъема температуры, смещены в область более высоких температур. В то же время, максимальная скорость фазовых переходов 2-го рода не зависит от подъема температур.

Точками обозначены полученные экспериментальные данные. Соединенные точки характеризуют одинаковые значения степени превращения при различных скоростях нагрева.

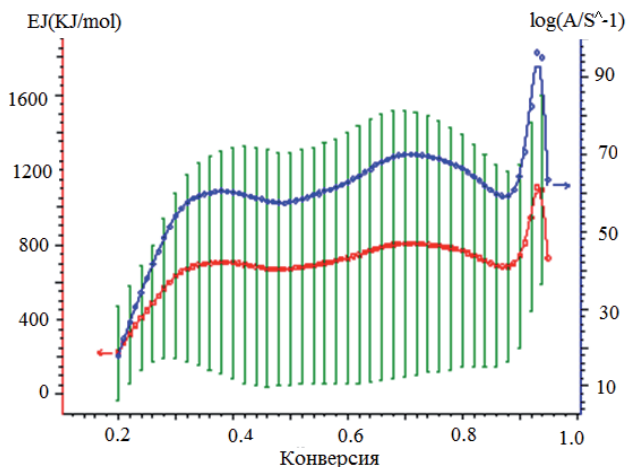


Рисунок 30 – Анализ по Фридману. Зависимость конверсии от энергии активации и значения предэкспоненциального множителя



На рисунке 30 по оси абсцисс отложена конверсия (часть полной площади пика, имеющей значения от 0 до 1); по левой оси ординат (энергия активации); по правой оси ординат (значение предэкспоненциального множителя).

Группа параллельных линий равной конверсии относится к одной и той же стадии процесса, характеризующейся равным значением энергии активации. На графике имеется 2 группы параллельных прямых. Первая - со степенью превращения пирротина в районе 0,02 (справа на графике), и температуре 300 – 320 °С (1,70 – 1,78 на оси абсцисс) относится к малому пику и характеризует первую стадию процесса (рисунок 30).

Вторая группа параллельных прямых со степенью превращения пирротина 0,98 и температурой 320 – 330 °С (1,66 до 1,70 на оси абсцисс) соответствует второй стадии процесса. Результаты обработки подтверждают протекание процесса в 2 стадии. Первая стадия, соответствующая температурам от 300 до 320 °С, заканчивается при значении конверсии примерно около 0,2 и после этого начинается вторая стадия. Для первой стадии значение энергии активации равно 300 кДж/моль, предэкспоненциальный множитель равен 20. Для второй стадии, соответствующей температурам от 320 до 330 °С значение энергии активации – 1400 кДж/моль, предэкспоненциальный множитель – 120.

Из выше сказанного можно заключить, что при температурах 300 до 320 °С термический эффект связан с  $\beta$  – превращением. При 320 до 330 °С происходит непосредственный переход по схеме ферромагнетик → антиферромагнетик → парамагнетик. Тип кристаллической структуры в целом сохраняется.

Для подтверждения выводов о стадийности процесса проведен модельно-независимый анализ Озава-Флинн-Уолл (OFW) (рисунок 31) для 2 температурных областей от 300 до 320 °С и от 320 до 330 °С.

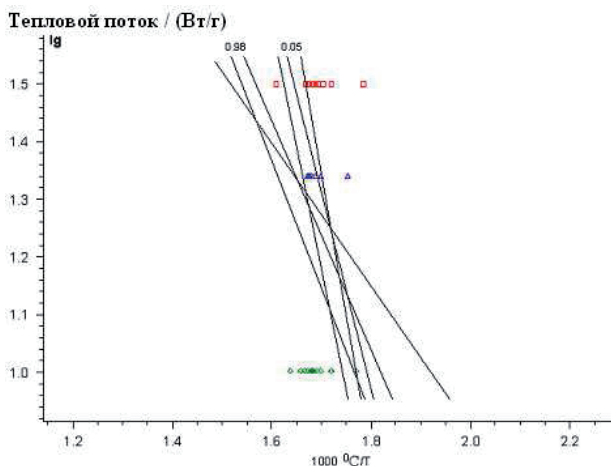


Рисунок 31 – Анализ OFW. Зависимость логарифма скорости нагрева от обратной температуры

Две группы практически параллельных прямых при степени превращения 0,05 и 0,99 показывают на протекание процесса в 2 стадии.

Результаты 2 разных анализов идентичны, что подтверждает 2 стадии процесса фазовых переходов пирротина в интервале температур от 300 до 330  $^{\circ}\text{C}$ . Первая стадия характеризуется диффузионным режимом, вторая – кинетическим.

На основании обработки результатов исследований с применением нелинейной регрессии к измерениям с различными скоростями нагрева (многовариантная нелинейная регрессия) разработана модель фазового перехода в точке Нееля пирротина  $\text{Fe}_{0,85}\text{S}$  (рисунок 32), описывающая превращения по схеме:  $\text{A} - 1 \rightarrow \text{B} - 2 \rightarrow \text{C}$  для фазовых переходов, где  $\text{A}$  – исходное вещество,  $\text{B}$  – промежуточный продукт,  $\text{C}$  – конечный продукт.

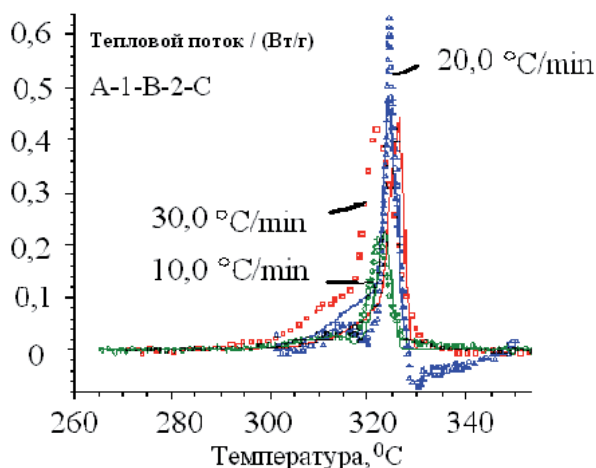


Рисунок 32 – Двухстадийная кинетическая модель фазового перехода пирротина  $Fe_{0,855}S$  при температуре Нееля

Таким образом, разработана двухстадийная кинетическая модель фазовых превращений пирротина, адекватно описывающая результаты прямых исследований. Первая стадия процесса при температурах от 300 до 320 °C –  $\beta$  – переход, вторая стадия при температурах от 320 до 330 °C – переход ферромагнетик → антиферромагнетик → парамагнетик.

#### 4.7 Закономерности твердофазного окисления пирротинов

Окислительный обжиг сульфидных материалов - один из основных процессов в цветной металлургии. Развитие теории окисления сульфидов, понимание физико-химической природы процесса дает возможность управлять им. Окисление сульфидов – сложный гетерогенный экзотермический процесс, связанный с явлениями адсорбции, десорбции, реакционной диффузии и целым рядом химических взаимодействий [113-115]. Обобщающих работ по механизму и кинетике превращений нестехиометрического пирротина в условиях окислительного обжига нами не обнаружено.

Целью исследований являлось раскрытие механизма процесса хемосорбции кислорода на поверхности пирротина с образованием окиссульфидных комплексов с использованием кинетической модели.

Исходным пирротином служил пирротин состава  $Fe_{0,855}S$ . Исследования проводились на дифференциальном сканирующем калориметре и

термогравиметрическом анализаторе STA 409 PC/PG компании NETZSCH в атмосфере воздуха. Исходные материалы и продукты разложения анализировались химическим и рентгенографическим методами. Результаты ДСК анализа представлены на рисунке 33.

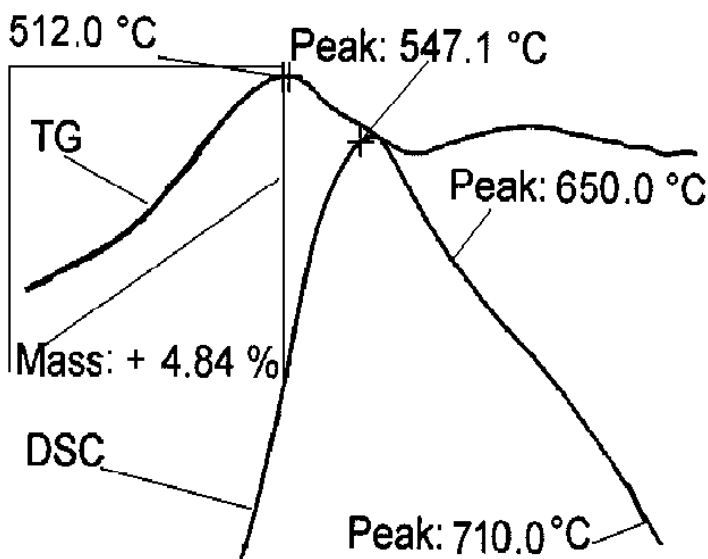
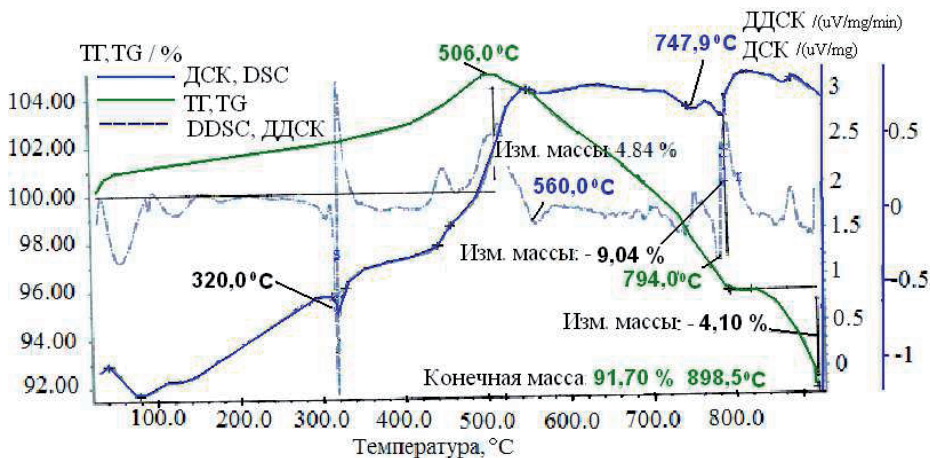


Рисунок 33 – Результаты ДСК пирротина состава  $Fe_{0,855}S$  в атмосфере воздуха

На основании результатов ТГ и ДСК синтетического пирротина состава  $Fe_{0,855}S$  в атмосфере воздуха следует, что при температуре выше  $480\text{ }^{\circ}C$  наблюдается увеличение массы образца, которое достигает своего максимума ( $4,84\%$ ) при температуре  $506\text{ }^{\circ}C$ . При дальнейшем повышении температуры происходит уменьшение массы образца.

Для раскрытия механизма процесса взаимодействия пирротина с кислородом и расчета кинетических параметров нами выполнены дифференциальные сканирующие калориметрические измерения (ДСК) при 2 скоростях нагрева  $10$  и  $20\text{ }^{\circ}C/мин$ . Полученные результаты, обрабатывались посредством гибридного регуляризованного метода Гаусса-Ньютона и представлены на (рисунок 34).

По результатам обработки при скорости нагрева  $10\text{ }^{\circ}C/мин$  эффект фиксируется при температуре  $506\text{ }^{\circ}C$ , при нагреве  $20\text{ }^{\circ}C/мин$  эффект смещается в область более высоких температур и фиксируется при  $540\text{-}560\text{ }^{\circ}C$ , т.е. экзотермические эффекты вызваны химическими превращениями и скорость реакции зависит от температуры согласно уравнению Аррениуса, это можно объяснить процессом хемосорбции кислорода на поверхности пирротина.

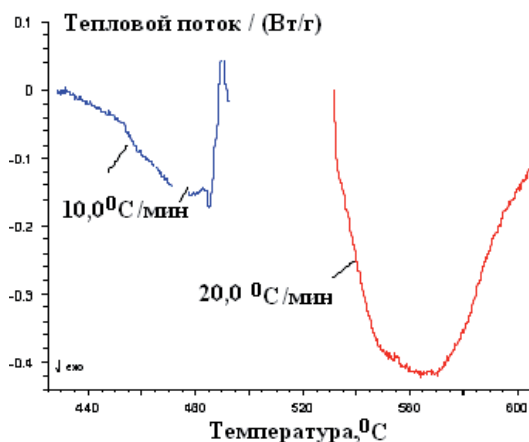


Рисунок 34 – Кинетические кривые пирротина  $Fe_{0,855}S$  при 2 скоростях нагрева

Так как, при скорости нагрева  $20\text{ }^{\circ}C/мин$  эффект при  $506\text{ }^{\circ}C$  смещается в область более высоких температур, кинетический анализ проводился для 2 температурных областей: эффект, полученный при  $10\text{ }^{\circ}C/мин$  от  $480\text{-}512\text{ }^{\circ}C$  и

этот же эффект смещенный в область более высоких температур при 540-560 °С по методу Фридмана.

Величина энергии активации, определённая по методу Фридмана (рисунок 35) при степени превращения от 0,2 до 0,3 равна 30 кДж/моль. Величина энергии активации соответствует процессам, лимитируемых стадией диффузии.

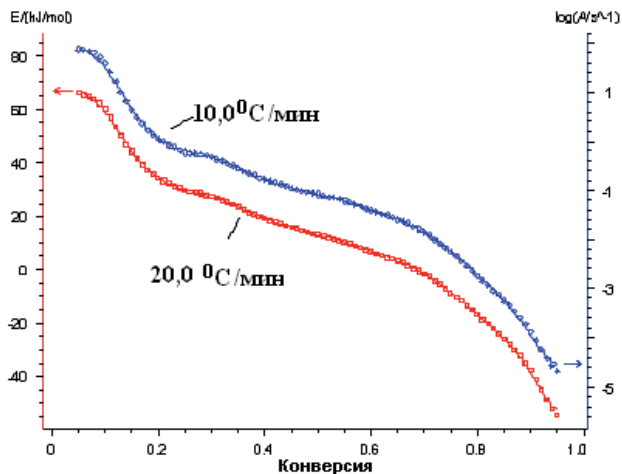


Рисунок 35 – Анализ по Фридману. Зависимость энергии активации и степени превращения от значения предэкспоненциального множителя

На основании обработки результатов ДСК с применением нелинейной регрессии к измерениям с различными скоростями нагрева (многовариантная нелинейная регрессия) установлено, что кинетическая модель процесса хемосорбции кислорода на поверхности пирротина с образованием первичных сульфатов (рисунок 36) описывается схемой:  $A - I \rightarrow B$ , где  $A$  – исходное вещество,  $B$  – конечный продукт – первичные сульфаты.

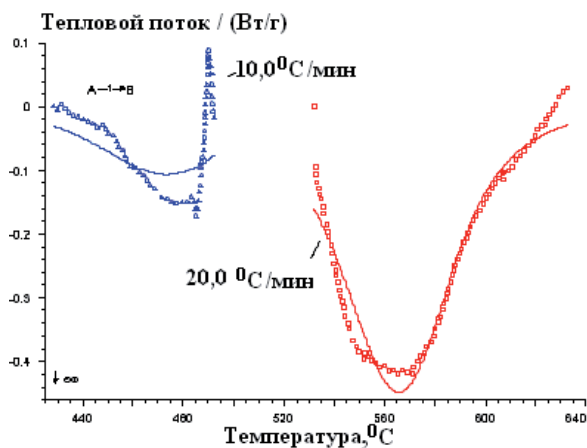
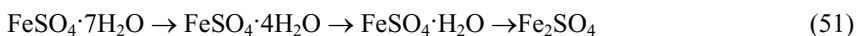


Рисунок 36 – Одностадийная кинетическая модель процесса хемосорбции кислорода на поверхности пирротина с образованием первичных сульфатов

Таким образом, при нагреве пирротина в атмосфере воздуха при температуре 480 °C происходит процесс хемосорбции с образованием первичных сульфатов. Принятая нами одностадийная кинетическая модель  $A \rightarrow B$ , адекватно описывает характер процесса.

Процесс хемосорбции сопровождается дополнительными химическими превращениями – происходит образование первичных сульфатов. Термодинамические данные (раздел 2) подтверждают возможность взаимодействия пирротина с сульфатом при температуре 540-560 °C [116]. Для раскрытия механизма взаимодействия сульфидного ядра с сульфатным комплексом нами выполнены термогравиметрические исследования поведения сульфата железа и смеси пирротинов с сульфатом железа.

На термогравитограмме сульфата железа (рисунок 37а) в атмосфере воздуха наблюдается последовательность эндотермических эффектов - при 543,8, при 705 °C и при 724 °C с суммарным уменьшением массы образца на 44 – 45 %, что может быть объяснено удалением кристаллизационной влаги сульфата [117-120] в следующей последовательности:



Термическое разложение сульфата железа возможно выше температуры 1100 °C.



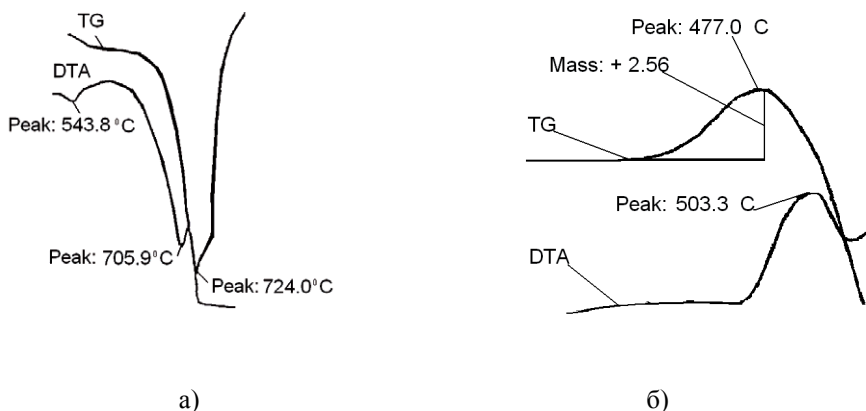


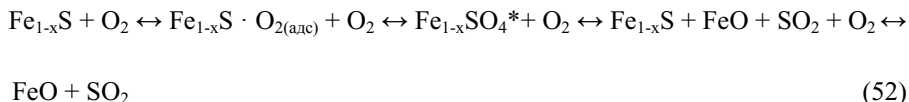
Рисунок 37 - Термогравитогамма сульфата железа в атмосфере воздуха (а) и смеси пирротина  $Fe_{0,855}S$  и  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  (б)

На термогравитогамме смеси сульфата железа с пирротином (рисунок 37б) наблюдается увеличение массы образца, сопровождающееся экзоэффектом при температуре 477 – 503 °С. Это связано с хемосорбцией кислорода на пирротине и образованием первичных кислородсодержащих соединений. При дальнейшем повышении температуры отмечается уменьшение массы до 56 %, что связано, как с дегидратацией сульфата, так и с взаимодействием сульфидного ядра пирротина с сульфатом и с диссоциацией высокосернистого пирротина.

Термодинамические данные подтверждают возможность взаимодействия пирротина с сульфатом при температуре 540-560 °С, а диссоциации высокосернистого пирротина при температуре выше 570 °С. Взаимодействие пирротина с сульфатом  $Fe_{0,85}S + 3FeSO_4 = FeO + SO_2$  сопровождается значительным уменьшением массы. Термическая диссоциация пирротина с образованием высокосернистого пирротина в соответствии с реакцией:  $0.9Fe_{0,85}S = 0.85Fe_{0,9}S + \frac{(0.9-0.85)}{2}S_2$  сопровождается уменьшением массы на чуть более, чем 2 %. Фактическое изменение массы при взаимодействии пирротина с сульфатом составило около 8-10 %, при 650 – 710 °С. Это свидетельствует о протекании реакции взаимодействия пирротина с сульфатом.

Таким образом, при температурах 540-560 °С происходит взаимодействие сульфатного комплекса с сульфидным ядром; при дальнейшем повышении температуры изменение массы происходит за счет непосредственного окисления пирротина кислородом газовой фазы. Механизм

химических превращений при окислении пирротина можно представить следующим образом:



## Выводы

1. Пирротины, синтезированные из пирита, в независимости от тепловой предыстории образуют гексагональную структуру с двумя типами решеток: при содержании железа в пирротине – 45,72 – 46,12 % ат. тип решетки 3С, при большем - 2А7С, что подтверждается рентгенофазовыми исследованиями продуктов разложения.

2. Структура и магнитные свойства синтезированных пирротинов в целом совпадает с магнитными свойствами природных и синтезированных из железа и серы пирротинов, что позволяет распространить результаты изучения свойств пирротинов на природные пирротины и пирротины, синтезированные другими способами.

3. В Мессбауэровских спектрах поглощения пирротинов, синтезированных из пирита, присутствуют в основном 3 подрешетки с набором эффективных магнитных полей:  $H_{\text{эфф}} = 304$  кЭ, 253 кЭ, 224,5 кЭ, в целом, Мессбауэрограммы синтезированных и природных пирротинов аналогичны.

4. Установлено, что в точке Кюри величина теплоемкости синтезированных пирротинов в зависимости от содержания серы (от 53,05 до 53,27) уменьшается от 73,42 до 73,30 Дж/моль·°С. Теплоемкость пирротинов  $\text{Fe}_{0,855}\text{S} - \text{Fe}_{0,888}\text{S}$  практически не зависит от состава и составляет при температуре 550 °С 73,30 Дж/моль·°С, в интервале температур 600 – 615 °С – 73,20 Дж/моль·°С, при температурах 740, 750, 783 °С – 71,50 Дж/моль·°С. С увеличением температуры теплоемкость для пирротинов составов от  $\text{Fe}_{0,855}\text{S} - \text{Fe}_{0,90}\text{S}$  уменьшается.

5. Температура Нееля (антиферромагнитная точка Кюри) зависит от состава пирротина и при изменении содержания серы в пирротине от 53,90 % ( $\text{Fe}_{0,855}\text{S}$ ) до 52,96 % ( $\text{Fe}_{0,888}\text{S}$ ) изменяется от 320 до 293 °С. Одновременно уменьшается величина теплового эффекта фазового перехода в точке Кюри.

6. Фазовый переход при температуре Нееля подчиняется двухстадийной кинетической модели, первая стадия процесса при температурах от 300 до 320 °С –  $\beta$  – переход, вторая стадия при температурах от 320 до 330 °С –

непосредственный переход ферромагнетик → антиферромагнетик → парамагнетик.

7. Результаты ДСК в атмосфере воздуха установлен процесс хемосорбции на поверхности пирротина при температуре 480 °С с образованием первичных сульфатов. Величина энергии активации, определённая по методу Фридмана равна 30 кДж/моль, соответствующая процессам, лимитируемым стадией диффузии.

8. При температуре 540-560 °С происходит взаимодействие первичных сульфатов с сульфидным ядром. Термодинамические данные подтверждают возможность взаимодействия пирротина с сульфатом при температуре 540 °С.

## **5 Разработка технологических основ пирротинизирующего обжига пиритных материалов и переработки огарков**

В главах 2 и 3 изложены результаты исследований термического поведения пирита, пирротинов, сульфатов и оксидов железа в вакууме, воздушной и инертной средах. 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.

### **5.1 Технологические исследования процесса термического разложения промпродуктов в различных атмосферах**

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 определение возможности и условий магнитного обогащения просульфидированных огарков.

### 5.1.1 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, SiO<sub>2</sub> – 14,27, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1,52, MgO – 1,30 %, (содержание пирита в исходных пробах составляло – 71,48 %);

пирротин, содержащий 96,5 % сульфида железа Fe<sub>0,855</sub>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.

### 5.1.2 Термическая обработка промпродукта в вакууме

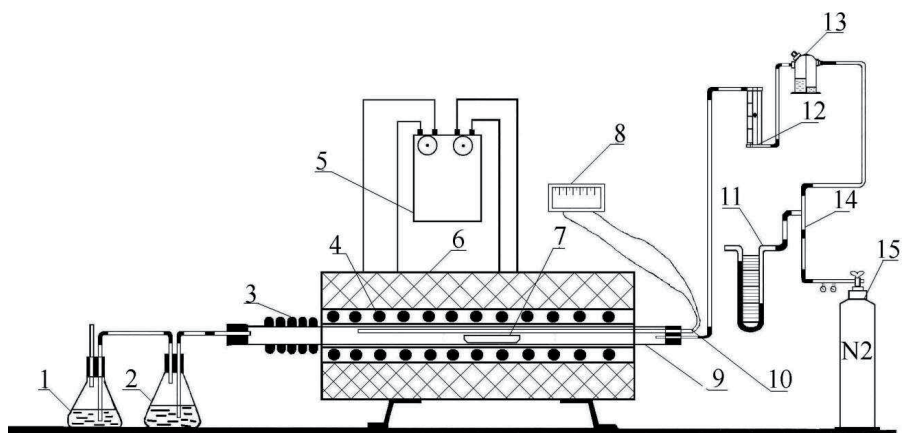
Предварительные исследования показали, что основными факторами, влияющими на скорость и полноту термической диссоциации пирита, являются условия теплообмена, т.е. температура, и продолжительность термообработки.

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  $\pm 1$  °С. Результаты экспериментов представлены в таблице 15.

Таблица 15 – Зависимость полноты разложения пирита в вакууме от температуры

Температура, °С	Масса огарка, кг · 10 <sup>-3</sup>	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 печь разъемная; 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 38 - 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 получают 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 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 16 – 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 пирротинном – 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 пирротинном 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 пирротинном 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 ( $\times 950$  и  $\times 1425$ ) 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  $\beta$ -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.



### 5.1.3 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  $Fe_{0,892}S$  -  $Fe_{0,869}S$ , магнитная восприимчивость которых равна  $1330 - 1020 \cdot 10^{-6}$  СИ/г.

Таблица 17 – 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 пирротинном произошло на 95-98 %, все свободные зерна замещены полностью. Обнаружено присутствие небольшого количества гематита, который замещает пирротин.

На рисунке 39 представлены микрофотографии пирротинов.

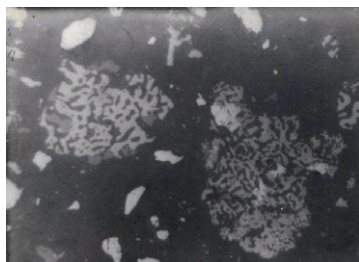


Рисунок 39 – Крупные скелетно-каркасные выделения пирротина

Из рисунка 39 видно, что в результате термического разложения не происходит заметной декрипитации частиц пирита, а он переходит в пирротин скелетно-каркасной формы. Представленные фотографии 39 подтверждают результаты минералогического анализа обожженных промпродуктов.

## **5.2 Укрупненные испытания по магнитной сепарации продуктов сульфидирующего обжига промпродуктов свинцовой флотации**

Литературные данные и наши исследования свидетельствуют о том, что получаемые в процессе термической диссоциации пирротины обладают магнитными свойствами и поэтому могут быть выделены в отдельный продукт путем магнитной сепарации. Как показали результаты исследований, при термической обработке промпродуктов флотации 95-98 % пирита переходит в пирротин.

Для установления параметров сухого и мокрого магнитного обогащения были выполнены исследования с механической смесью пирротина (30 %) и хвостов свинцовой флотации (70 %) и продуктов сульфидирующего обжига промпродуктов обогащения.

Предварительно для установления рабочих параметров работы магнитного сепаратора были выполнены исследования по разделению механической смеси пирротина и хвостов свинцовой флотации.

Пирротин содержал 96,5 % сульфида железа  $Fe_{0,855}S$  и имел магнитную восприимчивость  $1000 \cdot 10^{-6}$  СИ/г. Крупность частиц в пирротине составляла 15 % – 44 мкм, а в хвостах 30 % – 44 мкм. В исходном пирротиновом продукте содержалось 56 % железа, а в хвостах свинцовой флотации 20,75 %, в виде немагнитного пирита и 2,93 % цинка. Содержание в смеси: цинка – 2,15 %, железа – 30,34 %.

Напряженность поля на электромагнитном сепараторе изменялась от 40-80 кА/м (500-1000 Эрстед), а сила тока – от 0,25 до 2,0 А (таблица 18).

Из приведенных в таблице 18 данных видно, что разделение пирротина и хвостов практически не зависит от силы тока и напряженности магнитного поля на сепараторе и идет с высокой степенью. Извлечение пирротинов в магнитный продукт составляет 91,15 %.

Далее были проведены укрупненные испытания по мокрой магнитной сепарации огарка, полученного из продукта пробы, полный состав которой приведен в разделе 5.2.1.

Таблица 18 – Результаты опытов по магнитной сепарации искусственной смеси пирротина и хвостов свинцовой флотации

Наименование продукта	Сила тока, А	Выход, %	Содержание Fe <sub>1-x</sub> S, %	Извлечение Fe <sub>1-x</sub> S, %
Магнитная фракция	0,25	35,15	77,7	91,15
Немагнитная фракция		64,85	4,10	8,85
<b>ИТОГО</b>		100,0	-	100,0
Магнитная фракция	1,0	32,15	81,20	87,29
Немагнитная фракция		67,85	5,60	12,71
<b>ИТОГО</b>		100	-	100,0
Магнитная фракция	2	33,40	81,70	91,11
Немагнитная фракция		66,60	4,0	8,89
<b>ИТОГО</b>		100,0	-	100,0

Исходная проба содержала, %: свинцовой перечистки (40 %) и хвостов свинцовой флотации (60 %), Pb – 1,86, Zn – 4,33, Fe – 34,88, S – 36,60, CaO – 3,50, SiO<sub>2</sub> – 14,27, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1,52, MgO – 1,30 %. Содержание пирита в исходных пробах – 71 – 72 %.

Исходная проба подвергалась термической обработке при температуре 700 °С в течение 30 минут без доступа воздуха в зону реакции. Проба охлаждалась вместе с печью, полученный огарок направлялся на магнитную сепарацию. Содержание пирротина в огарке – 42,0 %. Напряженность магнитного поля 40-80 кА/м (500 – 1000 Э) (таблица 19).

Таблица 19 – Результаты опытов по мокрой магнитной сепарации огарка

Наименование продукта	Сила тока, А	Выход %	Содержание Fe <sub>1-x</sub> S, %	Извлечение, Fe <sub>1-x</sub> S %
Магнитная фракция	0,25	30,50	85,50	62,40
	0,5	27,50	98,10	64,20
	1,0	35,30	79,60	66,90
	2,0	30,0	97,0	69,20

Из приведенных результатов видно, что при увеличении напряженности магнитного поля от 40-80 кА/м (от 500 до 1000 Э) повышается извлечение пирротина в магнитную фракцию от 62,4 до 69,20 %.

Таким образом, магнитная сепарация смеси ферромагнитного пирротина и промежуточных продуктов флотационного обогащения, полиметаллических руд позволяет выделить в магнитный продукт 91 % подшихтованного пирротина.

В результате обжига промпродуктов в неокислительной атмосфере и последующей магнитной сепарации огарка можно извлечь свыше 69,20 % железа в форме пирротина в магнитную фракцию, содержание пирротина в магнитной фракции находится на уровне 85-97 %. При напряженности магнитного поля 40-80 кА/м (500-1000 Э) удастся извлечь до 69,20 % пирротина в магнитную фракцию.

На основании проведенных исследований разработана технологическая схема переработки хвостов обогащения полиметаллической руды (рисунок 40).



Извлечение  $Fe_{1-x}S$  – 69 % в магнитный продукт,

Извлечение Zn – 97,0 % в немагнитный продукт, при содержании 10,05 %

Рисунок 40 – Технологическая схема переработки хвостов обогащения полиметаллической руды

### 5.3 Математическое моделирование процесса термического разложения пирита

Основными факторами, которые влияют на процесс термического разложения пирита являются: температура обжига, °C ( $X_1$ ); продолжительность обжига, время, мин ( $X_2$ ).

Граничные условия процесса термического разложения пирита представлены в таблице 20.

Таблица 20 – Граничные условия процесса термического разложения пирита

Условия обжига	$X_1$ , (°C)	$X_2$ , продолжительность (мин)
Нижний уровень	550	30
Верхний уровень	900	120

Известно, что необходимое количество опытов  $N$  при полном факторном эксперименте (ПФЭ) определяется по уравнению (53) [121]:

$$N = n^k, \quad (53)$$

где  $n$  – количество уровней;  $k$  – число факторов, т. е. необходимое число опытов для оптимизации термического разложения пирита  $N = 2^2 = 4$ . Полное уравнение регрессии запишется в виде, где  $b$  – коэффициенты уравнения регрессии;  $\bar{Y}_0$  – свободный член уравнения регрессии, формул 54:

$$Y = \bar{Y}_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{12}X_1X_2, \quad (54)$$

$$Y_0 = \frac{\sum_{i=1}^N \bar{Y}_i}{N} = 37,1 \quad (55)$$

в случае термического разложения пирита  $\bar{Y}_0 = 58,59$ . Расширенные матрицы планирования ПФЭ и результаты 4 опытов двух параллельных экспериментов для процесса термического разложения пирита приведены в таблице 21. Коэффициенты уравнения регрессии определяли по уравнению:

$$b_j = \frac{\sum X_{ij} \bar{Y}_i}{N} \quad (56)$$

Значения  $b_j$  составили величины при термическом разложении пирита  $b_1 = 3,81$ ;  $b_{12} = 0,05$ ;  $b_2 = 0,48$ . Значимость коэффициентов уравнения регрессии можно проверять для каждого коэффициента в отдельности по критерию Стьюдента [122]. Дисперсия коэффициентов ( $S_{b_j}$ ) и воспроизводимости ( $S_{\text{восп}}$ )

рассчитывались по выражениям, где  $N$  – количество опытов ( $N=4$ ).

$$S_{bj} = \frac{S_{\text{восп}}}{\sqrt{N}}, \quad (57)$$

$$S_{\text{восп}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N S_i^2}{N}}, \quad (58)$$

где  $S_j^2$  – дисперсия единичного измерения, определяемая по формуле:

$$S_j^2 = (Y_1 - \bar{Y})^2 + (Y_{11} - \bar{Y})^2 \quad (59)$$

Рассчитанные величины дисперсии равны следующим значениям - при термическом разложении пирита:

$$\begin{aligned} S_1^2 &= 0,005 & S_4^2 &= 0,0002 \\ S_2^2 &= 0,0032 & S_{bj} &= 0,02 \\ S_3^2 &= 0,0008 \\ S_{\text{восп}} &= 0,04 \end{aligned}$$

Оценку значимости коэффициентов проводили по критерию Стьюдента:

$$t_j = \frac{b_j}{S_{bj}} \quad (60)$$

в сопоставлении со справочным табличным его значением  $t_{\text{кр. табл.}} = 2,78$  для уровня значимости  $p = 0,05$  и числа степеней свободы:

$$f = N(m - 1), \quad (61)$$

где  $m = 2$  – количество параллельных опытов ( $m = 2$  и  $f = 4(2 - 1) = 4$ ). Если  $t_j$  больше  $t_{\text{кр. табл.}}$ , то этот коэффициент значим.

Незначимым при термическом разложении пирита оказался  $b_{12}$  при значениях  $t_3$ .

Таблица 21 – Расширенная матрица полного факторного эксперимента процесса термического разложения пирита

	$X_1$	$X_2$	$X_1X_2$	$Y_1$	$Y_2$	$\bar{Y}$
1	-	-	+	54,30	54,40	54,35
2	-	+	-	55,17	55,25	55,21
3	+	-	-	61,85	61,90	61,87
4	+	+	+	62,95	62,98	62,96

После исключения незначимого коэффициента уравнение регрессии имеет следующий вид:

$$Y_{\text{FeS}_2} = 58,59 + 3,81 X_1 + 0,48 X_2 \quad (62)$$

Проверку адекватности полученного уравнения проводили по критерию Фишера [122]:

$$F = S_{\text{ост.}}^2 / S_{\text{воспр.}}^2, \text{ где} \quad (63)$$

$$S_{\text{ост.}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (Y_i - \bar{Y})^2}{N - L}, \quad (64)$$

где  $L$  – количество значимых коэффициентов:  $L_{\text{FeS}_2} = 2$ . Тогда:

$$S^2_{\text{ост. FeS}_2} = \frac{0.0046}{(4 - 2)} = 0.0023 \quad (65)$$

$$F_{\text{FeS}_2} = \frac{0.0023}{0.0016} = 1.43 \quad (66)$$

Полученные дисперсионные значения критерия Фишера для процесса термического разложения пирита оказались меньше табличного ( $1,43 < 7,7$ ), следовательно, уравнения, описывающие термическое разложение пирита при сульфидирующем-пирротинизирующем обжиге адекватны эксперименту [123].

С помощью программы DELPHI 7,0 и разработанной математической модели процесса термического разложения пирита разработан алгоритм и получен листинг, а также приведена выходная форма (Приложение Г). Программа оптимизации доказывает, что математическая модель достоверно описывает проведенные эксперименты.

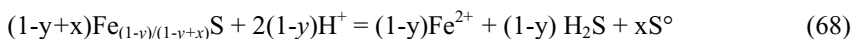
## **5.4 Окислительное бактериальное выщелачивание пирротинов**

Как следует из литературных данных, нестехиометрические пирротины растворяются в неокисляющих кислотах по следующей схеме. Первоначально растворение сопровождается изменением состава пирротина (обогащение по сере) с поверхности вглубь ядра. После образования высокосернистого пирротина ( $\text{Fe}_{0,855}\text{S} - \text{Fe}_{0,862}\text{S}$ ), растворение новообразовавшегося высокосернистого пирротина идет с выделением элементной серы, т.е. механизм химических реакций процесса можно представить в виде следующих уравнений химических реакций. На первой стадии происходит растворение

железа с выделением сероводорода и образованием высокосернистого пирротина по реакции (67):



причем  $y$  больше  $x$  и находится в пределах 0,13 – 0,145. На второй стадии растворения происходит разложение высокосернистого пирротина с образованием элементарной серы, в раствор переходят катионы двухвалентного железа, а в газовую фазу – сероводород:



Известно, что гидрометаллургическая переработка сульфидного сырья наиболее эффективно может быть осуществлена с применением окислительных процессов для перевода сульфидной серы в серу элементарную или сульфатную [124]. Для ускорения процесса выщелачивания могут быть использованы различные методы активирования рудного материала, но наиболее эффективно применение автотрофных бактерий.

Термодинамические свойства нестехиометрических пирротинов зависят от соотношения железо:сера и при уменьшении содержания серы в пирротине прочность сульфида железа уменьшается [125].

Как показано в разделе 2 механизм химических превращений при окислительном выщелачивании может быть представлен по следующей схеме: На первой стадии происходит растворение высокосернистого пирротина с образованием низкосернистого пирротина и серной кислоты. Затем, протекает окислительное растворение низшего сульфида железа. Предложенная схема окислительного растворения пирротинов требует укрупненной проверки.

Нами были выполнены исследования поведения нестехиометрических пирротинов при окислительном бактериальном выщелачивании.

#### 5.4.1 Исходные материалы и методика экспериментов

Для изучения окислительного бактериального выщелачивания нами были синтезированы пирротины из мономинерального пирита (состав приведен в разделе 2.2) и флотационного пиритного концентрата (содержание пирита 93,7%; размер частиц менее чем 0,074мм) – проба № 2. Синтезированный пирротин получали термическим разложением мономинерального пирита в атмосфере азота для отгонки части серы. Продукт разложения подвергался гомогенизации в эвакуированной ампуле при 800 °С в течение 7 суток.



Исходные материалы и продукты растворения анализировались химическим, рентгенографическим и ИК- спектроскопическим методами на «Avatar – 370 CsI» ИК-Фурье спектрометре в спектральном диапазоне 4000-250 см<sup>-1</sup> от препаратов, приготовленных методом паст в окнах KRS – 5. Пробу растирали с вазелиновым маслом. Микрорентгеноспектральный анализ образцов показал постоянное отношение “железо:сера” по глубине частиц.

При выщелачивании использовались бактерии *thibacillus ferrooxidans*. Этот микроорганизм представляет собой автотрофную бактерию, которая использует элементную серу, диоксид серы и тиосульфат в качестве источников энергии и усваивает углерод только из диоксида углерода. *Thibacillus ferrooxidans* получает свою энергию от окисления двухвалентного железа до трехвалентного состояния или элементной серы до сульфата, и тем самым многократно интенсифицирует скорость выщелачивания металлов из руд. В благоприятных условиях скорость бактериального окисления железа в тысячи раз выше, чем при выщелачивании без применения бактерий. Минимальное содержание Fe<sup>2+</sup>, обеспечивающее рост бактерий, составляет 125 мг/л, оптимальная концентрация – несколько граммов в литре, наилучший для развития *thibacillus ferrooxidans* является интервал температур 28-37°C, для окисления сульфидов наиболее благоприятна среда с pH 2-3 [126].

Состав исходных пирротинов приведен в таблице 22.

Таблица 22 – Состав исходных пирротинов

№ проб	Fe <sub>1-x</sub> S	d <sub>102</sub>	Fe %	Fe / S
1	Fe <sub>0,875</sub> S	2,058	46,7	0,87
2	Fe <sub>0,857</sub> S	2,053	45,9	0,85
3	Fe <sub>0,855</sub> S	2,049	45,7	0,84

Выщелачивание пирротинов проводилось с навесками массой 2 г., с добавлением 120 мл культуры *thibacillus ferrooxidans*, 0,83мл NaCN и 1мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Растворение проводилось в течение 5 суток при отношении т : ж – 1:2.5 при постоянном перемешивании пульпы. Каждые сутки брались пробы для анализа. Пробы обезвоживались фильтрацией или центрифугированием, твердая и жидкая фазы отправлялись на анализ. Сравнительные эксперименты проводились обработкой исходных пирротинов водой с pH = 5 без добавления реагентов и бактерий.

#### 5.4.2 Технологические исследования окислительного бактериального выщелачивания пирротинов

Технологические исследования показали (таблица 23), что в результате выщелачивания получены фильтраты с различной консистенцией, продуктивные растворы, полученные при выщелачивании пирротинов разного состава имели различную кислотность, более сернистый пирротин имел рН продуктивного раствора равной 5, а рН продуктивного раствора пирротина состава  $Fe_{0,875}S$  равна 2.

Таблица 23 – Состав пирротинов до и после выщелачивания

№ проб	Пирротин	$d_{102}$	Fe %	Fe / S	$Fe_{1-x}S$
1	$Fe_{0,875}S$	2,058	46,7	0,87	$Fe_{0,875}S$
	Остаток от растворения	2,07	47,7	0,91	$Fe_{0,90}S$
2	$Fe_{0,857}S$	2,053	45,9	0,85	$Fe_{0,857}S$
	Остаток от растворения	2,058	46,7	0,87	$Fe_{0,875}S$
3	$Fe_{0,855}S$	2,049	45,7	0,84	$Fe_{0,855}S$
	Остаток от растворения	2,058	46,7	0,87	$Fe_{0,888}S$

Из результатов, приведенных в таблице 20, следует, что при выщелачивании пирротины обогащаются железом. Так, если пирротин имел состав  $Fe_{0,875}S$ , то после выщелачивания состав изменился до  $Fe_{0,90}S$ ,  $Fe_{0,857}S$  – до  $Fe_{0,875}S$  и  $Fe_{0,855}S$  – до  $Fe_{0,888}S$ . Т.е., в процессе выщелачивания окисление серы идет предпочтительнее.

Результаты рентгенографического анализа показывают, что межплоскостное расстояние  $d_{102}$  у пирротинов после обработки изменяется. Так, при растворении пирротина  $Fe_{0,875}S$  межплоскостное расстояние изменяется от 2,058 до  $2,07 \cdot 10^{-12}$  м, при растворении  $Fe_{0,857}S$  межплоскостное расстояние изменяется от 2,053 до  $2,058 \cdot 10^{-12}$  м, а при растворении  $Fe_{0,855}S$  от 2,049 до  $2,058 \cdot 10^{-12}$  м. Значит, в процессе растворения изменяется состав пирротинов - образуются более железистые сульфиды. Полученные данные показывают, что в результате выщелачивания происходит обеднение пирротина по сере и соответственно обогащение его по железу.

ИК - спектроскопический анализ показал, что пирротины до выщелачивания характеризуются пиками при 272 и 262  $cm^{-1}$ , пирротины, после выщелачивания при 267 и 257  $cm^{-1}$ . Это говорит об ослаблении связи между железом и серой в пирротине.

Анализ продуктивных растворов показывает, что сера в растворах присутствует в сульфатной и в тиосульфатной формах. Причем количество тиосульфатной серы уменьшается по мере увеличения продолжительности процесса выщелачивания. Т.е. окисление сульфидной серы протекает по стадиям. В приведенном нами выше механизме окисления пирротинов образование тиосульфатной серы нами не обозначено, т.к. ее содержание в несколько раз ниже, чем содержание сульфатной серы в растворе, являющейся конечным продуктом окисления.

Исследования растворов, полученных при выщелачивании пирротинов, после окислительного выщелачивания с участием бактерий показали (таблица 24), что при увеличении продолжительности опытов от 1 до 5 суток происходит увеличение в растворе содержания железа (+2) и уменьшение содержания железа (+3). Это свидетельствует об участии трёхвалентного железа в окислении аниона серы до элементной. Одновременно отмечается повышение содержания сульфат иона ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Увеличение концентрации  $\text{SO}_4^{2-}$ , свидетельствует об окислении сульфидной серы до серы (6+).

Таблица 24 – Результаты окислительного бактериального выщелачивания

Пирротин	Концентрация г/л				
	Продолжительность, сутки	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
$\text{Fe}_{0,875}\text{S}$	1	6,7	1,8	19,65	0,13
	3	8,2	0,8	19,6	0,086
	5	8,7	0,6	18,7	0,084
$\text{Fe}_{0,857}\text{S}$	1	7,2	1,0	19,1	0,18
	3	8,6	0,6	19,6	0,14
	5	8,1	0,85	18,9	0,084
$\text{Fe}_{0,855}\text{S}$	1	6,0	2,2	18,6	0,10
	3	8,0	1,0	18,6	0,08
	5	8,9	0,2	19,2	0,067

Таким образом, процесс окислительного бактериального выщелачивания пирротинов протекает в 2 стадии: на первой стадии пирротин обогащается железом, а сера переходит в раствор в форме сульфат-иона, на второй стадии обогащенный железом пирротин растворяется с образованием сульфата железа ( $\text{Fe}^{2+}$ ), т.е. подтверждаются результаты термодинамического анализа процесса.

С увеличением продолжительности выщелачивания происходит увеличение содержания  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , и уменьшение  $\text{Fe}^{3+}$ , что свидетельствует об окислении элементарной серы бактериями в ион  $\text{SO}_3^{2-}$  и далее в  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Полученные результаты позволяют утверждать о различном механизме превращений сульфида железа при выщелачивании в неокислительных и окислительных условиях. Раскрытый в работе механизм окисленного выщелачивания сульфидов с участием бактерий позволяет прогнозировать параметры и результаты технологического процесса.

## **Выводы**

1. На основании изучения процесса термической обработки промпродуктов установлено: процесс с высокими показателями по отгонке лабильной серы может быть осуществлен при температуре 700 – 750 °С за 30 мин в вакууме и в атмосфере газов, получающихся при разложении промпродукта.

2. Магнитная сепарация смеси ферромагнитного пирротина и промежуточных продуктов флотационного обогащения полиметаллических руд позволяет выделить в магнитный продукт 91 % подшихтованного пирротина.

3. Укрупненные испытания обжиг-магнитной сепарации хвостов свинцовой флотации показали возможность извлечения пирротина в магнитный продукт до 69,2 %, с содержанием пирротина в магнитном продукте – до 97-98%.

4. Технология обжиг-магнитное обогащение промпродуктов обогащения рекомендуется к опытно-промышленной проверке.

5. Окислительное бактериальное выщелачивание пирротинов протекает в 2 стадии: на первой стадии пирротины обогащаются железом (начальный состав  $\text{Fe}_{0,855}\text{S}$ , после выщелачивания -  $\text{Fe}_{0,90}\text{S}$ ), затем происходит растворение низкосернистых сульфидов с образованием сульфата железа ( $\text{Fe}^{2+}$ ).

## Заключение

Анализ литературных источников показывает, что рост объема перерабатываемого минерального сырья предусматривает необходимость вовлечения в переработку труднообогатимых пиритсодержащих руд. Переработку такого вида сырья наиболее целесообразно осуществлять комбинацией пиromеталлургических и гидрометаллургических процессов.

При пиromеталлургической обработке пирит претерпевает изменения, приводящие к изменению химических и физических свойств продуктов обработки.

На основании термодинамических расчетов следует:

в интервале температур 500 – 800 °С вероятность образования продуктов окисления  $\text{FeS}_2$  составляет следующий ряд:  $\text{FeSO}_4 > \text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{FeO}$ . Взаимодействие сульфата с пиритом протекает при температурах 540 °С и выше с образованием пирротина  $\text{Fe}_7\text{S}_8$ .  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  взаимодействует с сульфатом при температуре 460 °С с образованием низших сульфидов железа;

– сульфидирование оксидов и карбонатов свинца и цинка пиритом с образованием соответствующих сульфидов вероятно при температурах выше 300 °С. Пирит при этом разлагается до  $\text{FeS}$ ,  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  или  $\text{Fe}_{0,877}\text{S}$  - образуются пирротины в пределах области гомогенности;

– окислительное растворение пирротинов протекает в 2 стадии – переход высокосернистого пирротина в низкосернистый с последующим растворением низкосернистого пирротина.

В результате кинетических исследований установлено, что процесс разложения пирита в вакууме описывается одностадийной кинетической моделью со схемой:  $A \rightarrow B$ , где  $A$  – исходное вещество,  $B$  – конечный продукт: пирротины. Скорость процесса достигает максимума при 605 °С.

В атмосфере воздуха разложение пирита при повышении температуры сопровождается двумя эндоэффектами при 556 и 650 °С, и описывается двухстадийной кинетической моделью со схемой:  $A \rightarrow B \rightarrow C$ . При 556 °С происходит образование промежуточного продукта  $B$  (окисульфидных комплексов или кислородсодержащих химических соединений). Затем промежуточный продукт  $B$  взаимодействует с пиритным ядром. При 650 °С одновременно происходит термическое разложение пирита по схеме  $B \rightarrow C$  с образованием конечного продукта  $C$  – пирротина переменного состава и с одновременным окислением элементной серы в газовой фазе.

Температура Нееля зависит от состава ферромагнитного пирротина и при изменении содержания серы в пирротине от 53,90 % ( $\text{Fe}_{0,855}\text{S}$ ) до 52,96 % ( $\text{Fe}_{0,888}\text{S}$ ) изменяется от 320 до 293 °С.

Фазовый переход в точке Нееля подчиняется двухстадийной кинетической модели, первая стадия процесса при температурах от 300 до 320 °С –  $\beta$  – переход, вторая стадия при температурах от 320 до 330 °С – непосредственный переход ферромагнетик → антиферромагнетик → парамагнетик.

Установлено, что в точке Кюри величина теплоемкости синтезированных пирротинов в зависимости от содержания серы (от 53,05 до 53,27) уменьшается от 73,42 до 73,30 Дж/моль·°С. Теплоемкость пирротинов  $\text{Fe}_{0,855}\text{S} - \text{Fe}_{0,888}\text{S}$  практически не зависит от состава и составляет при температуре 550 °С 73,30 Дж/моль·°С, в интервале температур 600 – 615 °С – 73,20 Дж/моль·°С, при температурах 740 - 783 °С – 71,50 Дж/моль·°С. С увеличением температуры теплоемкость для пирротинов составов от  $\text{Fe}_{0,855}\text{S} - \text{Fe}_{0,90}\text{S}$  уменьшается.

Результатами ДСК в атмосфере воздуха установлен процесс хемосорбции на поверхности пирротина при температуре 480 °С с образованием первичных сульфатов. Величина энергии активации, определённая по методу Фридмана равна 30 кДж/моль, соответствующая процессам, лимитируемым стадией диффузии. При температуре 560 °С происходит взаимодействие первичных сульфатов с сульфидным ядром.

У крупненные испытания обжиг-магнитной сепарации хвостов свинцовой флотации показали возможность извлечения пирротина в магнитный продукт до 69,2 %.

Результаты технологических исследований, позволяют оптимизировать и рекомендовать технологию пирротинизирующего обжига пиритных материалов к опытно-промышленной проверке и внедрению.

Установлено, что процесс окислительного бактериального выщелачивания пирротинов протекает в 2 стадии: на первой стадии пирротины обогащаются железом (начальный состав  $\text{Fe}_{0,855}\text{S}$ , после выщелачивания -  $\text{Fe}_{0,90}\text{S}$ ), затем происходит растворение низкосернистых сульфидов с образованием сульфата железа ( $\text{Fe}^{2+}$ ).

Математическая модель магнитной сепарации огарка, полученного из промпродукта термического разложения пирита может быть использована для научных и прикладных целей.

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, при годовом выпуске 5000 тонн концентрата, срок окупаемости проекта составит 2,8 года.

## Список использованных источников

- 1 Абишев Д.Н., Пашинкин А.С. Магнитные сульфиды железа. – Алма-Ата: Наука, 1981. – С. 310.
- 2 Абишев Д.Н., Балтынова Н.З. Терромагнитное обогащение пиритсодержащего сырья. – Алма-Ата: Наука, 1986. – С. 163.
- 3 Металлургия 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 Kitap, 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 Luganov 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 Цефт А.Л. Состояние и задачи научных исследований в области комплексного использования руд цветных металлов Казахстана //Избранные труды . – 1976. – Т.1. – С. 9-19.
- 13 Mining J. – USA, 2005. – Vol. 58, № 10.
- 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 dizekten 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), МКИ<sup>3</sup> 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) A(11) 16457 (51) C22B 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 1/10Способ обработки пиритных руд с примесями мышьяка и свинца.

41 Патент 1.135.439. Великобритания, МКИ С 22 В 1/06Извлечение элементной серы из сульфидных руд.

42 Способ получения серы: А.С. 427836 (СССР), МКИ С 21 В 1/04. Машен К.М., Отвагина М.И..

43 Zweiger H. German metallurgy. London: Oxford Press, 2000. № 2 – P. 20-27.

44 Аннотация о проведенных работах по комплексному использованию руд, содержащих цветные и благородные металлы, и продуктов их обогащения (1980-1990 гг.). – Свердловск: Уралмеханобр, 1990.

45 Хлорирующий обжиг пиритных огарков в кипящем слое: отчет о НИР. – М.: Гинцветмет, 1989.

46 Авдюков В.И. Комплексная переработка цинковых кеков и пиритных концентратов //Металлург и металловед. – Алматы, 1974. – Вып. 3. – С. 102-107.

47 Hung Jo, Hwang Seiko. Palletizing chlorination Process. Integral Utilization of Iron Pyrites //Journal of Metals. – New York. – 2000. - № 3 – P. 63-67.

48 Ушаков К.И. Процесс в Коккола и возможность его применения в СССР. //Цвет. мет. – 1981. – № 2. – С. 43-46.

49 Shepushtanova T.A., Luganov V.A. Processing of the pyrite concentrates to generate sulfurous anhydride for sulfuric acid production. – USA: Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering, 2007. – Vol. 6, – № 2. – P. 103-107.

50 Copper Cliff Company Inko Canada.// J Metals.- 2005. – № 2.-56-64.

51 Кармазин В.И., Кармазин В.В. Магнитные методы обогащения. – М.: Недра, 1978. – С. 69.

52 Xiong D. SLon magnetic separator promoting Chinese oxidized iron ore processing industry. //XXIII International Mineral Processing Congress. -2006.-Vol. 2, P. 276-282.

53 Инновационный патент на изобретение № 20508.. Способ магнетизирующего обжига пиритсодержащего сырья / Луганов В.А., Чепуштанова Т.А.; опубл. 15.12.08, Бюл. № 12.

54 Патент 3.964.901. США, МКИ С 22 В 3/06.+ Производство меди и серы из медно-железных сульфидов.

55 Патент 1.224.247. Великобритания, МКИ С 22 В 3/00. Получение элементной серы и железа из сульфидов железа.

56 Технология выделения и комплексной металлургической переработки пиритных и пирротиновых концентратов. – М., 1985. – Ч. 2. – 4 с. – «ДСП».

57 А.С. 325801 (СССР), МКИ<sup>3</sup> С 01 В 17/06, С 22 В 1/02. – «ДСП». Способ получения серы: Цефт А.Л., Луганов В.А.

58 Патент 1151383 Германия, МКИ С 22 В 3/04. Способ обжига пиритов, пиритсодержащего сырья и цинковой обманки:

59 Патент 1.095.264. Канады, МКИ<sup>2</sup> С 22 В 3/01, Обжиг пирита.

60 Аввакумов Е.Г. Роль механо-химических реакций и переработке сульфидного сырья. //Изв. СО Ан ССР. – Новосибирск, 1981. – Вып. 3. – С. 29-35.

61 А.С. 929730 (СССР), МКИ<sup>3</sup> С 22 В 23/04. Способ переработки никель-пирротиновых концентратов: Драгавцева Н.А.

62 Цветков А.И., Вальяшихина Е.П. Термоаналитические характеристики некоторых сульфидов меди и железа //Тр. ИГЕМ АН СССР. – 1958. – Вып. 30. – С. 3-36.

63 Угрюмов Л.Е. Поведение сложных сульфидов при нагревании в вакууме. – Алма-Ата, 1971. – С. 121.

64 Берг Л.Г. и др. Термическое поведение пирита и марказита в температурном интервале 20-600°С. /Физика минералов. – Казань, 1971. – Т. 3. – С. 91-99.

65 Исакова Р.А. и др. Основы вакуумной пиротермической переработки полиметаллического сырья. – Алма-Ата: 1973. – С. 255.

66 Абишев Д.Н. и др. Исследования разложения пиритсодержащего сырья. //Тез. Всесоюзного совещания по термическому анализу. – Новосибирск, 1973. – С. 175 – 176.

67 Ванюков А.В., Чжоу Чжунхуа. Кинетика окисления сульфидов железа. //Изв. ВУЗов. Цвет. мет. – 1959. – № 1. – С. 41-50.

68 Brown M.E. Handbook of thermal analysis and calorimetry. Elsevier.- Amsterdam, 1998.- vol.1.

69 Новиков Г.В., Егоров В.К., Соколов Ю.А. Пирротины. – М.: Наука, 1988. – С. 184.

70 Арнольд Р.Г. Равновесные отношения между пирротинном и пиритом при температурах 325-743 °С. /В кн. Проблемы эндогенных месторождений.– М.: Мир, 1966. – Вып. 3. – С. 132-160.

71 Егоров В.К. Особенности структуры и магнитных свойств пирротиннов, фазовые отношения в системе Fe-S. – Черноголовка, 1981. – С. 150.

72 Безмен Н.И., Егоров В.К., Новиков Г.В. и др. Исследование характера распределения вакансий в гексагональных пирротинах //Очерки физико-химической петрологии. – Вып. 5. – М.: Наука, 1975. – С. 240.

73 Безмен И.И. Пирротин и его равновесие. – М.: Наука, 1974. – С. 160.

74 Ванюков А.В. и др. Фазовые равновесия в системе железо-сера. – М.: Цветные металлы, 1971. – № 6. – С. 5.

75 Ванюков А.В. и др. Фазовые равновесия в системе медь-сера. – М.: Цветные металлы, 1971. – № 11. – С. 11.

76 Ванюков А.В. Исследование фазового равновесия и равновесной упругости пара серы в системе никель-сера. – М.: Цветные металлы, 1973. – № 6. – С. 23.

77 Быстров В.П. и др. Исследование точечных дефектов в структурах сульфидов железа и меди при высоких температурах. – М.: Metallurgia, 1976, С. 12.

78 Воган Д., Крейг Дж. Химия сульфидных минералов / под ред. Некрасова И.Я. – М.: Мир, 1981.

79 Абишев Д.Н. Основы комбинированных химико-металлургических способов подготовки халькогенидного сырья к безотходной переработке. //Вестник АН КазССР. – Алма-Ата, 1983. – №10. – С. 10-15.

80 Бабаджан А.А. О комплексном использовании Уральского пиритного сырья. //Технология выделения и комплексной металлургической переработки пиритных и пирротинных концентратов. – М., 1978. – «ДСП».

81 А.С. 489382. СССР. Способ магнитной сепарации пиритсодержащего полиметаллического сырья. /Д.Н. Абишев, Е.А. Букетов, А.Т. Шиндаулетова, Н.З. Балтынова, И.Н. Бабская, А.К. Кобжасов; опубл. 16.05.73, Бюл. № 8.

82 Pat. 4386061 USA. Method of treating pyrite bearing polymetallic raw material, /D.N. Abishev, E.A. Buketov, N.Z. Baltynova, V.P. Malyshev. T.A. Oralov, Kobzhasov A.K., Orazalina K.N., Sakpanov E.S. № 256983, 24.04.81. Pub. 31.05.86.

- 83 Кобжасов А.К., Абишев Д.Н., Шиндаулетова А.Т., Балтынова Н.З., Букетов Е.А. О магнитных продуктах термического разложения дисульфида железа. Труды ХМИ АН КазССР. – Алматы., 1973. – Т. XXV. – С. 59-66.
- 84 Самсонов Г.В., Дроздова С.В. Сульфиды. – М.: Metallurgia, 1972. – С. 169.
- 85 Быстров В.П. Фазовые равновесия в системе железо-сера. //Цвет.мет. – 1971. – № 6. – С. 21-25.
- 86 Haraldsen H. Uber die eisen-sulfidmis-christalle //Z. Fur anorg und allegen. Chem. – 1941. – P. 246-112.
- 87 Kullerud G., Yord H.S. Pyrite stability relations in the Fe-S system //Ec. Geol. – 1959. – V. 54. – P. 533-572.
- 88 Nakazawa H., Morimoto N. Pyrrhotite phase relations below 320 °C. //Proc. Jap. Acad. - 1970. - № 46. – P. 669-683.
- 89 Arnold R.G. Equilibrium relations between pyrrhotite and pyrite from 325 °C to 743 °C // Econom. Geol. – 1963. – V. 57. № 1. – P. 72-90.
- 90 Исакова Р.А. и др. Термическое поведение арсенопирита и пирротина в вакууме //Тр. ИМиО АН КазССР. – Алма-Ата, 1967. – Т. XXVI. – С. 57-67.
- 91 Исакова Р.А. Давление пара и диссоциация сульфидов металлов. – Алма-Ата, 1968. – 230 с.
- 92 Гудефан Д. Магнетизм и химическая связь. – М., 1968. – С. 32.
- 93 Быстров В.П. и др. Методика определения пирита и положения краев области гомогенности соединений переменного состава //Заводская лаборатория. – 1973. – №2. – С. 174-175.
- 94 Бабашов И.С. Исследование диаграммы состояния системы в гидротермальных условиях. – Новосибирск, 1969. – С. 410.
- 95 Иоффе П.А., Цемехман Л.Ш., Вайсбурд С.Е. О химическом состоянии железа в пределах области гомогенности его моносульфида //Доклады АН СССР. – 1976. – Т. 228, № 1. – С. 92-95.
- 96 Аветисян Х.К., Натансон Е.В. Диссоциация сульфидов меди и железа //Сб. теоретических работ ЦГИНцветмета. – 1934. – Ч.1, № 1. – С. 53-58.
- 97 Шестак Я. Теория термического анализа: Физико-химические свойства твердых неорганических веществ. – М.: Мир, 1987.
- 98 Kauffman S.F. Thermal Investigations.- New York: Oxford Press, 2000. – P. 320.
- 99 Келнер Р., Мерме Ж.М., Отто М., Видмер Г.М. Аналитическая химия. Проблемы и подходы. – М.: Мир, 2004. – С. 652.
- 100 A. Mianowski. Thermal analysis, Calorimetry // Oxford Press, 2000. – P. 58.

- 101 A. Mianowski. Kissinger law and isokinetic effect //J. Thermal analysis, calorimetry. - 2004. -V. 2. – PP. 355-370.
- 102 Galwey A.K. Thermochim. Acta. – 2001. – Pp. 91-386.
- 103 Чепуштанова Т.А., Луганов В.А. Кинетическая модель разложения пирита //Доклады академии наук. – 2007. – № 5. – С. 46-51.
- 104 Ушаков К.И. и др. О термическом разложении пирита. /Цвет. Мет. - 1969. – № 6. – С. 38-42.
- 105 Пилюян Г.О. Термографический и термогравиметрический методы определения энергии активации процесса диссоциации. //ЖНХ. – 1967. – Т. 12, № 3. – С. 36-42.
- 106 Thiel R.C. Ven der Berd C.B. Temperature dependence of hyperline interactions in hear-stoichiometric FeS //Ph. Status solid. – 1968. - № 39. – P. 837-846.
- 107 Hefner S.s. Ralvins M. The Mössbauer Study of the magnetic structure of Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> //J. Phys. Chem. Solid. – 1967. - № 29. – P. 2227-2231.
- 108 Craig J.R., Vokes F.M. Pyrite: Physical and chemical textures. //Mineralium Deposita. – 1998. – № 34. – P. 82-101.
- 109 Новиков Г.В., Егоров В.К., Попов В.И., Безмен Н.И. Исследование магнитного превращения в высокотемпературном гексагональном сульфиде железа методом ЯГР. – М.: Геохимия, 1975. – № 7–С. 1107-1111.
- 110 Чепуштанова Т.А., Луганов В.А. Кинетическая модель низкотемпературных фазовых переходов гексагонального пирротина. – Алматы: КИМС.- 2006. -№ 5 – С. 59-65.
- 111 Arnold R.G. Equilibrium relations between pyrrotite and pyrite from 325 °C to 743 °C // Econom. Geol. – 1963. – V. 57, № 1. – P. 72-90.
- 112 Луганов В.А., Чепуштанова Т.А. Магнитные свойства пирротинов. – Алматы: Вестник КазНТУ.- 2006.- № 4(54). – С. 99-103.
- 113 Ванюков А.В., Зайцев В.Я. Теория пирометаллургических процессов. – М., 1973. – С. 504.
- 114 Ванюков А.В., Исакова Р.А., Быстров В.П. Термическая диссоциация сульфидов металлов. – Алма-Ата, 1978. – 273 с.
- 115 Бабаджан А.А. Пирометаллургическая селекция. – М.: 1968. – 99 с.
- 116 Инновационный патент на изобретение № 20508, 15.12.08, бюл. № 12. Способ магнетизирующего обжига пиритсодержащего сырья / Луганов В.А., Чепуштанова Т.А.
- 117 Чепуштанова Т.А., Луганов В.А., Андерсон К.Д. Закономерности термического поведения пирротинов // Труды второй международной научно-практической конференции. Горное дело и металлургия в Казахстане. Состояние и перспективы. – Алматы: КазНТУ, 2006. – С. 220-222.

118 Чепуштанова Т.А., Луганов В.А. Кинетическая модель и метод прогнозирования процесса окисления пирротинов // Труды Международной научно-практической конференции «Повышение качества образования и научных исследований» в рамках VI Сатпаевских чтений, 12-14 апреля. – Экибастуз, 2007. – С. 230-234.

119 Берг Л.Г. Введение в термографию. – М.: Наука, 1969. – С. 560.

120 Чепуштанова Т.А., Луганов В.А. Переработка пиритных концентратов. //VI Конгресс обогатителей стран СНГ: материалы Конгресса. — М.: Альтекс.- 2007. - Том 1. – С. 156-157.

121 Тулешева Г.А., Ракишева Ш.А. Математическое планирование эксперимента в химической технологии /Методические указания. – Алматы, 1999. – 35 с.

122 Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации экспериментов химической технологии. – М., 1985. – 326 с.

123 Максимов Ю.М. и др. Математическое моделирование металлургических процессов. – М., 1976. – 289 с.

124 Чепуштанова Т.А., Луганов В.А. Баймаханова С.Б. Основы поведения сульфидов в гидрometаллургических процессах //Международная научно-практическая конференция: сборник докладов / Карагандинский металлургический институт. - Темиртау, 2003. – С. 267-272.

125 Чепуштанова Т.А., Шорман А.Т., Луганов В.А. Механизм выщелачивания сульфидов металлов //Международная научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов: сборник докладов – Алматы: ЦНБ МОН РК, 2003. – С. 189-191.

126 Чепуштанова Т.А., Луганов В.А. Механизм бактериального выщелачивания пирротинов // Журнал Промышленность Казахстана.- 2005. – № 3(30). – С. 91-93.

## Приложение А

Таблица – А.1 Результаты обработки кинетических данных по обобщенному топокинетическому уравнению

Материал	$\frac{10^3}{T}$	1 участок			2 участок		
		n	$10^2 K$	lgK	n	$10^2 K$	lgK
Минерал	1,285	0,552	0,962	-3,798	-	-	-
	1,222	0,531	1,591	-3,655	-	-	-
	1,145	0,920	0,856	-2,366	-	-	-
	1,136	0,717	2,977	-2,268	0,902	1,570	-2,316
	1,089	0,962	5,291	-1,342	1,245	2,301	-1,221
	1,027	2,585	1,746	-0,269	-	-	-
Концентрат	1,282	0,326	7,090	-4,016	-	-	-
	1,219	0,254	12,430	-4,154	0,364	8,850	-3,334
	1,145	0,474	8,560	-2,545	0,762	3,080	-2,102
	1,095	0,755	6,540	-1,717	1,041	9,710	-0,724
	0,054	2,051	0,506	-0,806	-	-	-

Материал	3 участок		
	n	$10^2 K$	lgK
Минерал	-	-	-
	-	-	-
	-	-	-
	-	-	-
	0,159	1,0280	-0,724
	0,134	1,4930	0,426
Концентрат	-	-	-
	-	-	-
	-	-	-
	0,353	44,11	-1,459
	0,109	155,30	0,074

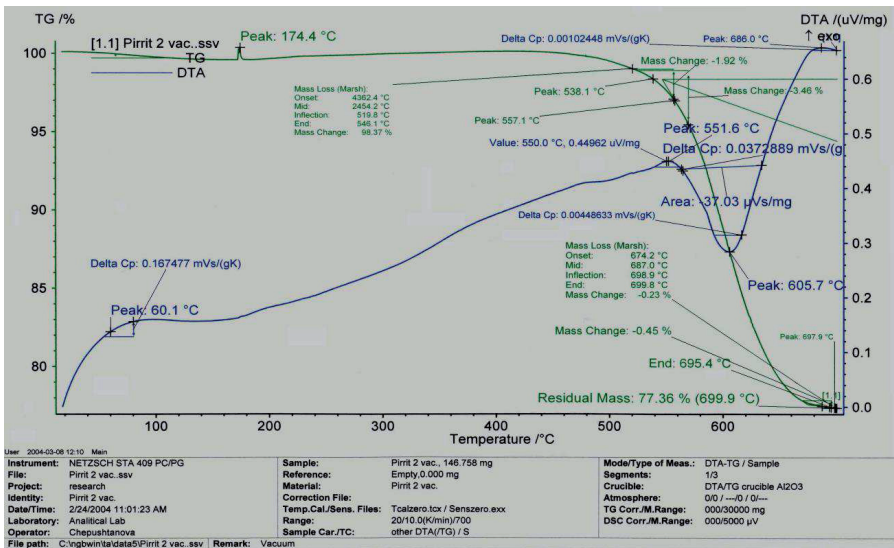


Рисунок А1 – Термическое разложение пирита в вакууме



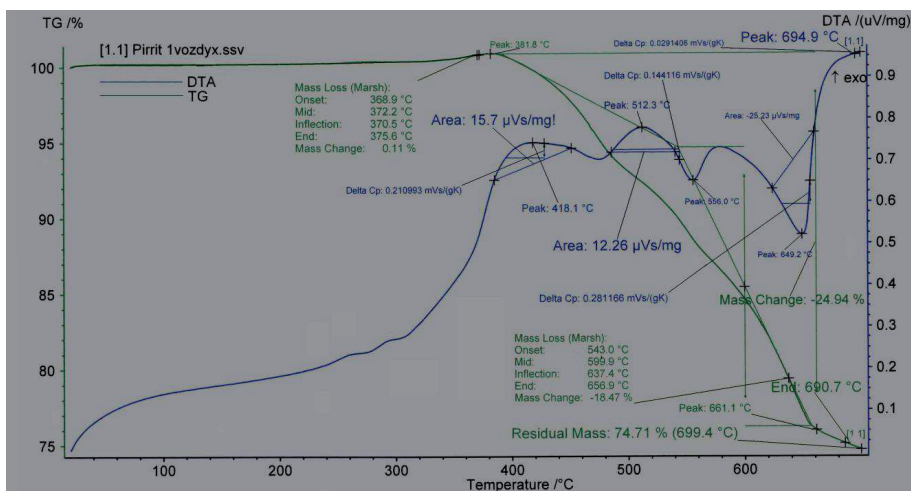


Рисунок А2 – Термическое разложение пирита в воздушной среде

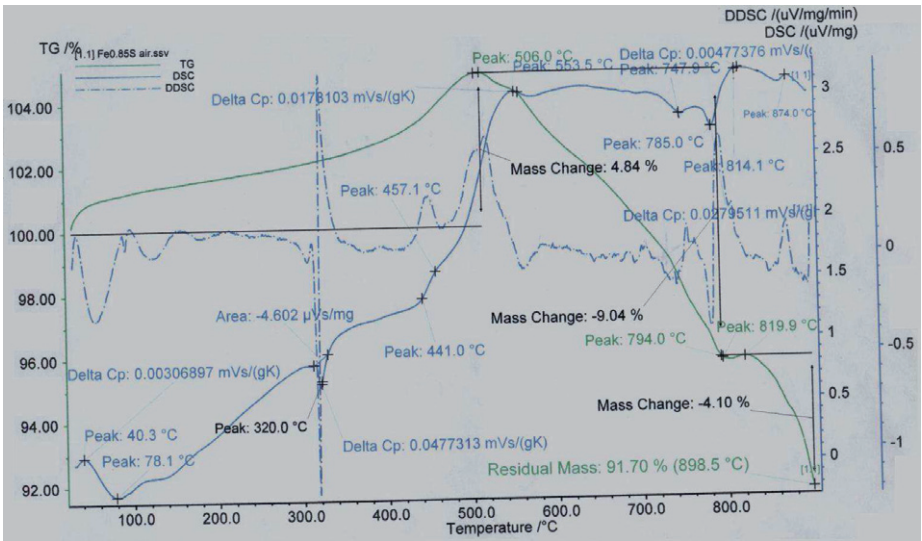


Рисунок А3 – Результаты ДСК пирротина состава Fe<sub>0.855</sub>S

## Приложение Б

### Акты о проведении испытаний и применении результатов исследований

#### Технико-экономическая эффективность от внедрения технологии обжиг-магнитное обогащение промпродуктов флотационного обогащения свинцово-цинковой руды

Технология обжиг-магнитное обогащение (сульфидирующий обжиг с последующей магнитной сепарацией) проверена на примере переработки пенного промпродукта флотационного обогащения свинцово-цинковой руды. Исходный пенный продукт свинцовой перечистки и хвостов свинцовой флотации, содержал 71,48 % пирита и 4,33 % цинка (таблица Б 1).

Таблица Б 1 – Состав пробы промпродуктов (сухая масса)

Состав	Содержание, %
Цинк	4,33
(в т.ч. сульфидный)	0,9
в форме $ZnCO_3$	3,3
Железо	34,88
Сера	36,60
Оксид кальция	3,50
Кремнезем	14,27
Оксид алюминия	1,52
Оксид магния	1,30
Мышьяк	0,01

В результате обжига пирит разложился на 95 – 98 %, карбонаты цинка на 95 % перешли в сульфиды, произошло удаление гигроскопической влаги. Полученный огарок содержал 65 – 66 % пирротина, 5,2 % цинка.

В результате магнитной сепарации 69 % пирротина извлекается в магнитную фракцию. В немагнитной фракции, выход которой составляет 50,1 % от огарка (40,1 % от исходного промпродукта), содержание цинка составляет 10,05 % (95 % в форме сульфида) при извлечении 97 %. При последующей флотации немагнитной фракции 80 % цинка извлекается в сульфидный концентрат.

Материальный баланс выполнен на переработку 5000,0 тонн промпродуктов в год, таблица Б2.

Таблица Б 2 – Материальный баланс обжиг-магнитное обогащение промпродуктов свинцовой флотации

Продукты	Масса, т.	Компоненты												
		Fe					S					Zn		Прочее
		*N, %	*M, т	*E, %	*N, %	*M, т	*E, %	*N, %	*M, т	*E, %	*N, %	*M, т	*E, %	
<b>Сульфидирующий-пирротинизирующий обжиг</b>														
Поступило														
Промпродукт	5000	34,88	1744	-	36,6	1830	-	4,33	216,5	-	989,5			
Получено														
Огарок	4176,5	41,75	1744,0	100	27,42	1006,5	55,0	5,2	216,5	100	950,0			
Газы	6000,0	-	-	-	13,71	823,5	45	-	-	-	39,5			
<b>Магнитная сепарация</b>														
Поступило														
Огарок	4176,5	1744,0			1006,5			216,5			950,0			
Получено														
Магнитный продукт	2088,0	57,61	1203,0	69,0	33,25	694,4	69,0	0,3	6,5	3,0	40,0			
Немагнитный продукт	2088,5	25,90	541,0	31,0	15,13	316,1	31,0	10,05	210,0	97,0	910,0			
*N – содержание в продукте														
*M – масса														
*E – извлечение														



Рисунок В 1 – Технологическая схема переработки хвостов обогащения полиметаллической руды

Стоимость зданий и сооружений составит – 25 000 000 тенге. Капитальные затраты на переработку 5000,0 тонн продукта флотационного обогащения свинцово-цинковой руды в год рассчитаны на основании спецификации основного технологического оборудования таблица В 3.

Таблица В 3 – Основное технологическое оборудование и расчет затрат на его приобретение

№	Наименование оборудования	Тип	Стоимость, ед., тенге	Кол-во. Штук	Сумма, тенге
1	Поточно-транспортная система	ПТС 200	4 348 700	1	4 348 700
2	Магнитный сепаратор	2 ЭВМ – 30/100	3 000 000	1	3 000 000
3	Печь трубчатая	RNTV 120	17 350 000	1	17 350 000
4	Электрофильтр	ЭК -123	2 775 000	1	2 775 000
5	Циклоны	Г 780	2 850 000	1	2 850 000
6	Неучтенное оборудование	-	-	-	2 382 500
7	Прочие	-	-	-	306300

	неучтенные затраты (1 %) от всех затрат				
8	<b>СУММА:</b>				33 012 500

**Численность трудящихся и годовой фонд заработной платы.**

Численность трудящихся определена в соответствии с принятыми техническими нормами, а также с учетом опыта эксплуатации действующих производств. Расчет численности трудящихся и годового фонда заработной платы в тенге приведены в таблицах В 4 и В 5 .

Таблица В 4 – Расчет численности трудящихся

Штатные единицы	Кол-во. Штатных единиц
<b>Управление:</b>	
Директор	1
Главный бухгалтер	1
Заведующий производством	1
<b>Производство:</b>	
Оператор обжига	4
Оператор магнитной сепарации	4
Механик	1
Разнорабочие	2
<b>ИТОГО:</b>	14

Таблица В 5 – Расчет годового фонда заработной платы

Категория трудящихся	Кол-во. Работающих	Среднегодовая зарплата, тенге	Годовой фонд зарплаты
Управление	3	870 000	2 610 000
Производство	11	330 000	3 300 000
Всего	14		5 910 000

**Эксплуатационные расходы.** Производительность передела – 5000 тонн в год. Капитальные затраты – 33 012 500 тенге. Смета годовых расходов по эксплуатации приведена в таблице В 6.

Таблица В 6 – Смета годовых расходов по эксплуатации производства переработки промпродуктов

Статьи затрат	ЕИ	Годовая потребность	Цена за единицу, т	Сумма тыс. тенге
1	2	3	4	5
<b>Сырье и материалы:</b>				
Промпродукт	т	5000	1000,0	5 000 000,0
<b>Итого:</b>				5 000 000,0
<b>Энергозатраты:</b>				
Энергозатраты, топливо	т	160	22100	3 536 000
<b>Итого:</b>				3 536 000
Заработная плата				5 910 000
Отчисления 30 %				1 773 000
<b>Итого:</b>				7 683 000
Амортизация оборудования и транспорта (14,2 %)				4 687 750
Содержание (2,2 %)				726 250
Текущий ремонт оборудования и транспортных средств (5 %)				1 650 625
Прочие расходы (0,4 %)				132 000
<b>ИТОГО:</b>				7 361 750
<b>Цеховые расходы</b>				
Содержание зданий и сооружений ( 2 %)				500 000
Текущий ремонт зданий и сооружений (1 %)				250 000
Амортизация зданий и сооружений (3 %)				750 000
Охрана труда				250 000
Всего				1 700 000
Прочие расходы (1,25 %)				312 500
<b>ИТОГО</b>				3 762 000
Всего затрат по цеху				22 342 750
Полная себестоимость 1 т концентрата с содержанием 10,5 % Zn				10697,0

Предварительная оценка экономической эффективности строительства цеха по переработке промпродуктов 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 % SO<sub>2</sub>, в расчете не учитывается. В таблице В 7 приведен расчет показателей экономической эффективности.

Таблица В 7 - Расчет показателей экономической эффективности (на год)

<b>№</b>	<b>Наименование показателей</b>	<b>Ед. изм.</b>	<b>Показатели</b>
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, что при годовом выпуске 5000 тонн концентрата, срок окупаемости проекта составит 2,8 года.



## Приложение В

### Листинг математической модели процесса термического разложения пирита

```
unit Unit2;
interface
uses
  Windows, Messages, SysUtils, Variants, Classes, Graphics, Controls, Forms,
  Dialogs, StdCtrls, Buttons, Grids;
type
  TForm2 = class(TForm)
    BitBtn1: TBitBtn;
    BitBtn2: TBitBtn;
    StringGrid1: TStringGrid;
    Label1: TLabel;
    Label2: TLabel;
    Label3: TLabel;
    Label4: TLabel;
    Label5: TLabel;
    Label6: TLabel;
    Label7: TLabel;
    Edit1: TEdit;
    Button1: TButton;
    procedure BitBtn1Click(Sender: TObject);
    procedure BitBtn2Click(Sender: TObject);
    procedure Button1Click(Sender: TObject);
  private
    { Private declarations }
  public
    { Public declarations }
  end;
const FName = 'Input1.txt';
      n = 4;
var
  Form2: TForm2;
  f:file of char;
  y1,y2,y3,b:array[0..3] of real;
  x:array[0..1] of real;
```

```

i,j,l,m,k:integer;
implementation
uses Unit1;
{$R *.dfm}
procedure TForm2.BitBtn1Click(Sender: TObject);
begin
Form2.Visible:=False;
Form1.Visible:=True;
end;
procedure TForm2.BitBtn2Click(Sender: TObject);
var q,w,z,e :real;
str      :char;
s,s1     :string;
begin
  for i:=0 to 3 do
  begin
    StringGrid1.Cells[0,i] :=";
    StringGrid1.Cells[1,i] :=";
    StringGrid1.Cells[2,i] :=";
  end;
  if
    [mbYes, mbNo], 0) = mrYes
  then
  begin
    assignfile(f,FName);
    reset(f);
    i:=0;
    while not eof(f) do
    begin
      read(f,str);
      if str<>' ' then
      begin
        s:=StringToOleStr(str);
        s1 :=s1+s;
      end
      else
      begin
        if i<4 then
          begin

```

```

StringGrid1.Cells[0,i] :=s1;
y1[i] :=StrToFloat(s1);
s1 :=";
inc(i);
end
else
begin
StringGrid1.Cells[1,i-4] :=s1;    // Y2
y2[i-4] :=StrToFloat(s1);
s1 :=";
inc(i);
end;
end;
end;
b[0] :=1.29; b[1] :=2.1075; b[2] :=2.515;
z:=0;
for i:=0 to 3 do
begin
StringGrid1.Cells[2,i] :=FloatToStr(b[i]);
end;
closefile(f);
for i:=0 to 3 do
begin
q:=(y1[i]+y2[i])/2;    // Y0
w:=sqr(y1[i]-q)+sqr(y2[i]-q); //Sj
z:=z+w;                // ñóiià SJ
end;
z:=z*12.908/3;    //
e:=0;
for i:=0 to 3 do
begin
q:=(y1[i]+y2[i])/2;
if y1[i]>y2[i] then w:=sqr(y1[i]-q) else w :=sqr(y2[i]-q);
e:=e+w;
end;
e:=e/(n/5);
q :=e/sqr(z);
Edit1.Text :=FloatToStr(q);
end

```

```

end;
procedure TForm2.Button1Click(Sender: TObject);
var i,j,k,l,m,n :integer;
q,w,e,z :real;
begin
i :=0; k :=0;
while i<4 do
begin
if (StringGrid1.Cells[0,i]="") or (StringGrid1.Cells[1,i]="") then
begin
ShowMessage
k :=1;
break;
end;
y1[i] :=strtofloat(stringgrid1.Cells[0,i]);
y2[i] :=StrToFloat(StringGrid1.Cells[1,i]);
inc(i);
end;
if k = 0 then
begin
for i:=0 to 3 do
begin
b[i] :=((y1[i]-y2[i])*0.25)/2;   StringGrid1.Cells[2,i] :=FloatToStr(b[i]);
end;
for i:=0 to 3 do
begin
q:=(y1[i]+y2[i])/2;   w:=sqr(y1[i]-q)+sqr(y2[i]-q);
z:=z+w;
end;
z:=z*12.908/3;   e:=0;   for i:=0 to 3 do
begin
q:=(y1[i]+y2[i])/2;   if y1[i]>y2[i] then w:=sqr(y1[i]-q) else w :=sqr(y2[i]-q);
e:=e+w;
end;
e:=e/(n/5);   q :=e/sqr(z);
Edit1.Text :=FloatToStr(q);
end;
end;

```

end.

Form3

Моделирование процесса термического разложения пирита

Y1	Y2	B
54.30	54.40	3.81
55.17	55.25	0.48
61.85	61.90	0.05
62.95	62.98	0

Загрузка

Ввод

**Дисперсионные значения по критерию Фишера:**

1.4336134539705

Назад

Программное обеспечение:

Язык программирования DELPHI 7.0





Люблю **книги**  
ljubljuknigi.ru



**yes**  
**i want morebooks!**

Покупайте Ваши книги быстро и без посредников он-лайн - в одном из самых быстрорастущих книжных он-лайн магазинов!  
Мы используем экологически безопасную технологию "Печать-на-Заказ".

Покупайте Ваши книги на  
**[www.ljubljuknigi.ru](http://www.ljubljuknigi.ru)**

Buy your books fast and straightforward online - at one of the world's fastest growing online book stores! Environmentally sound due to Print-on-Demand technologies.

Buy your books online at  
**[www.get-morebooks.com](http://www.get-morebooks.com)**

OmniScriptum Marketing DEU GmbH  
Heinrich-Böcking-Str. 6-8  
D - 66121 Saarbrücken  
Telefax: +49 681 93 81 567-9

[info@omniscrptum.de](mailto:info@omniscrptum.de)  
[www.omniscrptum.de](http://www.omniscrptum.de)

OMNIScriptum





