

А. К. КОБЖАСОВ, *Д.К. АБДРАХМАНОВА*, *С.Е. ПУНЕНКОВ*

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИЙ ПРИ РЕКТОРНОМ ОКИСЛЕНИИ ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ ХРИЗОТИЛ-АСБЕСТОВЫХ РУД

(Представлена академиком НАН РК Е.И. Пономаревой)

Представлены результаты лабораторных и полупромышленных испытаний по переработке комбинированным обогатительно-металлургическим способом хвостов хризотил-асбестовых руд. Приведены результаты исследования выщелачивания золота из хвостов обогащения хризотил-асбестовых руд Джетыгаринского месторождения. Выявлены термодинамические закономерности протекания реакций. Установлено, что реакторное окисление хвостов обогащения хризотил-асбестовых руд имеет отрицательное значение энергии Гиббса при 298 К.

Ключевые слова: золото, металл Доре, термодинамические методы, энергия Гиббса, реакции, фазы, модификационный переход, ионизационный потенциал, сплавы, превращение, тепловой эффект, процесс, металлургия, извлечение, комбинированная обогатительно-металлургическая схема, асBESTовые отходы.

С целью неуклонного повышения материального и культурного уровня жизни в Республике Казахстан основным направлением экономического и социального развития страны является удовлетворение потребности народного хозяйства в минеральном сырье: цветных, редких, благородных металлах. Высокие темпы развития на-

родного хозяйства страны характеризуются не-прерывным увеличением масштабов потребления минерального сырья.

Современная технология нуждается во все большем количестве благородных металлов. Для решения этой задачи требуется резкое увеличение объемов добычи, переработки и обогащения полезных ископаемых. Поэтому в основных направлениях экономического и социального развития страны предусматривается широкое внедрение в народное хозяйство принципиально новых технологий обогащения минерального сырья, в том числе комплексного использования минеральных ресурсов страны, позволяющих повысить эффективность использования минерального сырья, улучшить охрану окружающей среды.

В последние годы в связи с вовлечением в переработку труднообогатимых руд сложного вещественного состава, обеднением месторождений, ведения горно-геологических работ в сложных условиях, экономическими спадами на спрос того или иного металла или минерала на мировом рынке, говорит о необходимости переработки техногенных образований. Особенно важной становится комплексная переработка минерального сырья. Прогнозная оценка технологических свойств и обогатимости минерального сырья природного и техногенного происхождения позволит найти наиболее выгодное решение в применения комбинированных схем обогащения.

В этих условиях возрастают требования не только к совершенствованию технологии и техники разработки месторождений, но и к самой схеме обогащения переработки полезного ископаемого. Из научно-технических проблем, стоящих перед современной горно-обогатительной промышленностью, проблема комплексной переработки минеральных ресурсов без преувеличения, может быть отнесена к числу наиболее важных [1].

В условиях рынка производство, сосредоточенное только на обогатительные методы переработки сырья, недостаточно рентабельны в настоящих условиях. Получение более дорогой продукции, имеющей большой спрос на международных рынках – один из выходов повышения устойчивости и рентабельности обогатительных и перерабатывающих предприятий. Одним из таких направлений может быть организация металлургического производства по получению золо-

того слитка металла Доре из хвостов обогащения хризотил-асбестовых руд.

Комбинированные технологии на современном этапе научно-технического прогресса могут оказаться единственно эффективными и реальными технологическими процессами при решении проблем комплексного освоения месторождения полезных ископаемых, на основе которых возможно создать и внедрить прогрессивные технологии, обеспечивающие высокий уровень извлечения полезных компонентов и металлов в товарную продукцию.

Хвосты обогащения хризотил-асбестовых руд, образующихся в процессе переработки рудного сырья на асбестовых горно-обогатительных комбинатах стран СНГ и дальнего зарубежья (Канады, Бразилии), являются одними из наиболее ценных техногенных полупродуктов, в которых концентрируется ряд благородных, цветных, тяжелых, малых и редких металлов.

Результаты исследования асбоотходов на физико-химические свойства, фазовый состав, послужила основанием разработки технологической схемы переработки для извлечения золота.

Хризотил-асбестовые отходы производства Джетыгаринского ГОКа АО «Костанайские минералы» характеризуются тонкой вкрапленностью золота.

В данной работе рассматриваются термодинамические исследования реакций окисления хвостов обогащения хризотил-асбестовых руд.

Исходный золотосодержащий продукт является сульфидным и переработка прямым цианированием затруднительна, что обозначено нахождением в большей части золота в виде тонкой вкрапленности в пирите и арсенопирите.

Был проведен эксперимент в лабораторных условиях, предусматривающий атмосферное реакторное окисление, где осуществляется окисление хвостов кислородом в присутствии извести.

После реакторного окисления окисленный золотосодержащий полупродукт подвергался предварительному цианированию.

Термодинамические расчеты химических реакций позволяли установить возможность протекания реакций в рассматриваемой системе при заданных условиях температуры, давлении и концентрации, нужном направлении и в требуемой степени [2]. На основе термодинамических расчетов определили опытным путем максималь-

ное количество работы, которое получено от системы, или минимальное количество работы, которое необходимо затратить извне для осуществления процесса. Вместе с тем используемые в исследованиях термодинамические методы дали возможность определить тепловые эффекты различных процессов (химического взаимодействия и фазовых переходов). Все это имеет большое значение и для теоретического исследования, и для решения задач прикладного характера.

Мерой термодинамической возможности осуществления процесса, как известно, является изменение величины энергии Гиббса. Величина ΔG является фундаментальным критерием самопроизвольности процесса. Определяя величину изменения Гиббса реакций окисления, можно установить температурные границы термодинамической возможности осуществления процесса.

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0, \quad (1)$$

где ΔG_T^0 – энергия Гиббса, кДж/моль; ΔH_{298}^0 – энталпия, кДж/моль; T – температура, К; S – энтропия, кДж/моль.

Для типичных условий протекания химической реакции ($T=\text{const}$, $P=\text{const}$) термодинамическая возможность протекания реакции определяется значением энергии Гиббса ΔG . Используя данные, приводимые в справочниках по термодинамическим свойствам веществ, можно рассчитать стандартное изменение этой функции ΔG° . В принципе эту характеристику также можно использовать для оценки термодинамической вероятности реакции [3].

Расчеты проводились с использованием программы термодинамических расчетов HSC Chemistry 5.11 компании Outokumpu Technology Engineering Research Stainless Steel Copper Zinc Metals. Данный программный комплекс предназначен для моделирования равновесных термодинамических состояний и процессов на персональном компьютере. База данных по термодинамическим свойствам веществ, входящая в состав программного комплекса, является компилитивной. Число веществ, информация о которых содержится в базе данных, превышает 10000, а также по формулам, описанным в работе [4].

$$\Delta G_T^0 = \Delta_f H_{298}^0 + \int_{298}^{T_1} \Delta C_{p,1} dT +$$

$$+ L_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_{p,1} dT + \dots + L_i + \int_{T_i}^T \Delta C_{p,i} dT - T(dS_{298} + \\ + \int_{298}^{T_1} (\Delta C_{p,1}/T) dT + L_1/T_1 + \int_{T_1}^{T_2} (\Delta C_{p,2}/T_2) dT + \\ + L_2/T_2 + \dots + L_i/T_i + \int_{T_i}^T (\Delta C_{p,i}/T) dT)) \quad (2)$$

где $\Delta_f H_{298}^0$ – энталпия реакции; Дж/моль; $T_1 \dots T_i$ – температуры фазовых и модификационных переходов, К; $L_1 \dots L_i$ – теплоты фазовых превращений компонентов реакций, Дж/моль; T – конечная температура, К; $C_{p,1} \dots C_{p,i}$ – изменения изобарной теплоемкости реакции; Дж/(моль·град).

Данная формула предусматривает расчеты ΔH_t° и ΔG_t° с учетом изменений основных термодинамических величин при температурах фазовых и модификационных переходов компонентов реакций.

В формуле (1) интегралы типа: $\int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$, $\int_{T_1}^{T_2} (\Delta C_p/T) dT$ решали следующим образом:

$$\int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT = \Delta a(T_2 - T_1) + \left(\frac{\Delta b}{2}\right) \cdot 10^{-3} \cdot (T_2^2 - T_1^2) + \\ + \frac{1}{3} \Delta C(T^3 - 298^3) \cdot 10^{-6} - \Delta d(373^{-1} - 298^{-1}) \cdot 10^5 \quad (3)$$

$$\int_{T_1}^{T_2} (\Delta C_p/T) dT = \Delta a(\ln T_2 - \ln T_1) + \Delta b \cdot 10^{-3} \cdot (T_2 - T_1) - \\ - \frac{1}{2} C \cdot 10^{-6} \cdot (T_2^2 - T_1^2) - \frac{1}{2} \Delta d \cdot (T_2^{-2} - T_1^{-2}) \quad (4)$$

Для расчетов в качестве исходных данных брали температуру, температуру фазовых и модификационных переходов и конечную температуру (в интервале 573-1473 К), значения теплот образования и стандартных энтропий компонентов реакций, коэффициенты a, b, c в уравнениях теплоемкостей всех компонентов реакций с уч-

Таблица 1. Значения энергии Гиббса (ΔG°) в интервале температур от 298 К до 348К (кДж/моль)

Реакции	Изменение величины энергии Гиббса (ΔG_T°)		
	298 К	323 К	348 К
$\text{FeS}_2 + 15/4\text{O}_2 + 9/2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CaO} = \text{FeO}\cdot\text{OH} + 2\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-3140,5	-3136,9	-3133,6
$\text{FeAsS} + 3,5\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaO} = \text{FeAsO}_4 + \text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-511,73	-494,94	-478,28
$\text{FeAsS} + 3,5\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{FeAsO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	-1377,9	-1346,6	-1314,8
$\text{FeAsS} + 6,5\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{Fe}(\text{SO}_4)$	-469,21	-470,68	-471,87
$2\text{Fe}(\text{SO}_4) + 0,5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$	-8006,9	-8011,1	-8015,1
$\text{Ca}(\text{AsO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \Rightarrow 3\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_3\text{AsO}_4$	-353,99	-344,68	-335,25
$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 + 3\text{FeS}_2 + 2\text{O}_2 = \text{As}_2\text{S}_3 + 3\text{SO}_2 + 3\text{CaO} + 3\text{FeO}$	-2925,3	-2946,3	-2967,8
$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 + 9\text{FeS}_2 = 0,5\text{As}_4\text{S}_4 + 4\text{SO}_2 + 3\text{CaS} + 9\text{FeS}$	-6835,2	-6954,2	-7035,4
$3\text{FeAsS} + 2\text{FeS}_2 + 3,5\text{O}_2 = 5\text{FeS} + 0,5\text{As}_4\text{S}_{4(r)} + 2\text{SO}_{2(r)} + \text{As}_2\text{O}_{3(r)}$	-3243	-3255,3	-3267,8

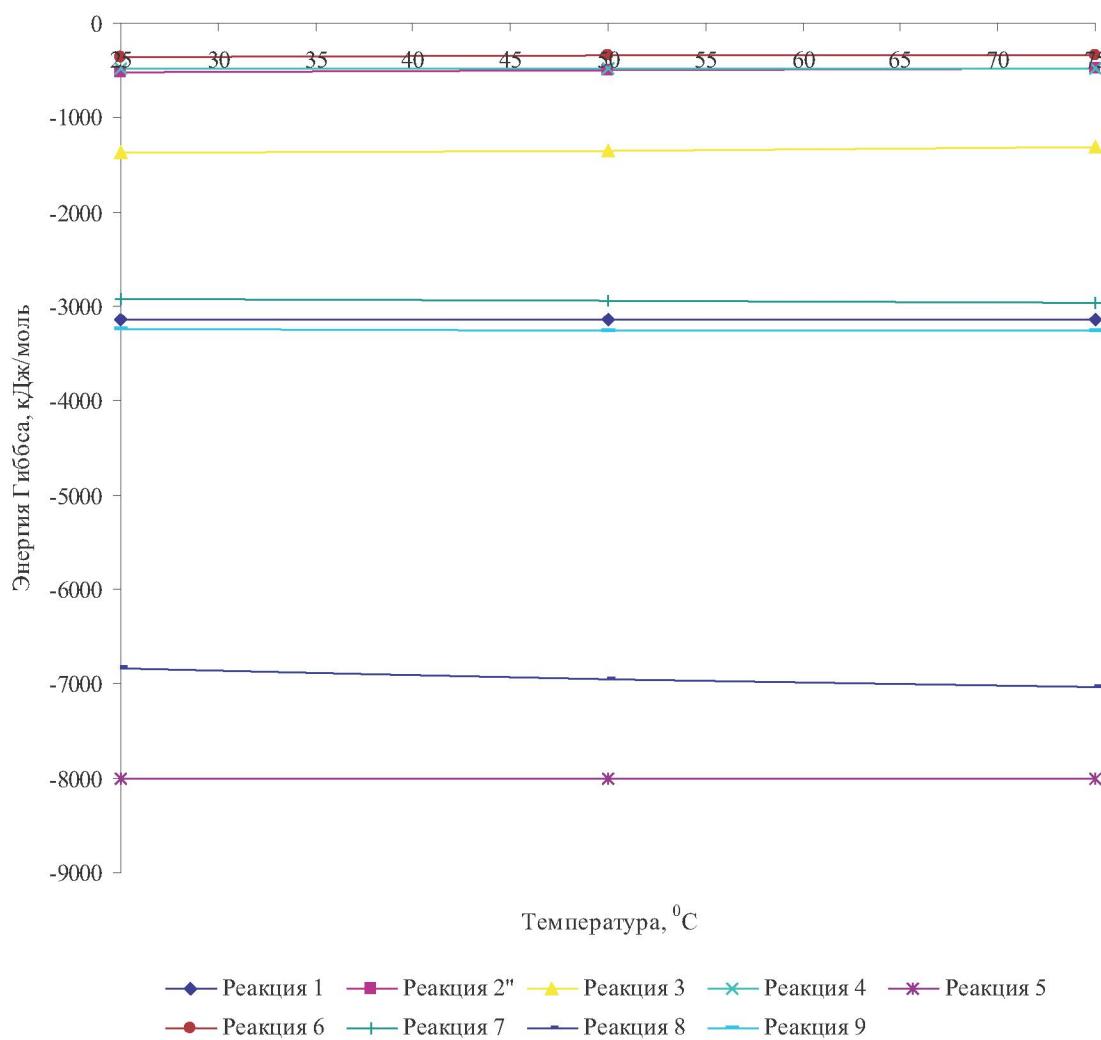
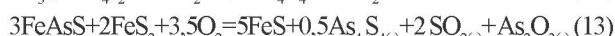
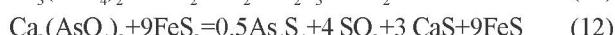
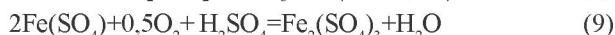
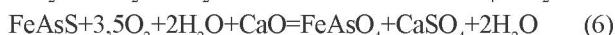


Рис. Изменение энергии Гиббса от разности температурного режима

том их агрегатных состояний, значения теплот фазовых и модификационных переходов всех компонентов реакции.

Обработка сульфидного продукта в щелочной среде кислородом происходит с протеканием следующих реакций:



Расчеты величин энергии Гиббса показали, что вероятность протекания приведенных выше реакций возможна уже при довольно низких температурах. Из приведенного ниже рисунка видно, что имеют отрицательные величины энергии Гиббса этих реакций при 298 К. Результаты термодинамических расчетов сведены в таблицу 1.

Заключение

Результаты проведенных теоретических исследований показал термодинамическую вероятность протекания вышеуказанных реакций.

ЛИТЕРАТУРА

- Кобжасов А.К., Абдрахманова Д.К., Пуненков С.Е. Комплексная переработка хризотил-асbestовых руд в условиях рыночной экономики // Промышленность Казахстана. Алматы. 2008. №2. с.24-27.
- Масленицкий И.Н., Чугаев Л. Металлургия благородных металлов. Учебник для ВУЗов // Изд. 2-е, переработанное и дополненное - М.: Металлургия, 1987. - 432 с.,
- Морачевский А.Г., Гладков И.Б. Термодинамический расчет в металлургии. М.: Металлургия, 1985. 137с.
- Шевко В.М., Шишкин А.П., Пашкин А.С. Построения диаграммы парциональных давлений системы Bi-O-Cl с учетом образования оксихлорида Bi и Cd с использованием ЭВМ. Алматы (Деп. В ВИНИТИ 25.06.85. № 1010 Ка-85).

Резюме

Асbest-хризотил рудаларының қалдықтарын аралас байыту және металлургиялық тәсілмен қайта өндөудің зертханалық және жартылай енеркесіптік зерттеуінің нәтижелері ұсынылған. Жетіқара кенорныңдағы алтынды хризотил-асbest рудаларынан сіltісіздендіру зерттеулерінің нәтижелері көлтірілді. Реакция өтуінің термодинамикалық заңдылықтары анықталды. 298 К энергиясында хризотил-асbest руда қалдықтарының реакторлық қыпқылдануы жағымсыз мәнге ие екені анықталды.

Summary

In this article laboratory and semi industrial trials' results of a combined concentrating and metallurgical chrysotile and asbestos ores' processing method are given. The research results of gold leaching from the chrysotile and asbestos ores' residue concentration of the Zhetykara field are given. Reaction's thermodynamic regularity was revealed. It was detected that the chrysotile and asbestos ores' reactor oxidation has a negative value of the Gibbs energy at 298 K.

УДК 669.436

КазНТУ – РИИ

Поступила 01.07.09 г.