

УДК 622.765

МЕТОД ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА В ОЦЕНКЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОБОГАЩЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ РУД

Маркосян С.М., Анциферова С.А., Тимошенко Л.И.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук, г. Красноярск, Россия(660036, Красноярск, Академгородок, 50, строение 24), E-mail: smarkosyan@rambler.ru

Выполнен дифференциально-термический анализ (ДТА) образца сульфидной золотосодержащей руды и продуктов ее флотационного обогащения. Наличие прямой связи температуры и величины тепловых эффектов термического окисления сульфидов с содержанием последних в образцах позволяет предварительно оценить результаты обогащения, не прибегая к химическому анализу. Сравнение площадей экзотермических пиков ДТА кривых исходной сульфидной руды и продуктов ее флотационного обогащения (концентратов и хвостов флотации) показало, что площадь экзотермического пика концентрата основной флотации, относящегося к окислению сульфидов, многократно возрастает, по сравнению с площадью пика в исходной руде. В соответствующей области на кривой нагревания флотационных хвостов экзотермический эффект практически отсутствует. Соотношение площадей экзотермических пиков окисления сульфидов на ДТА кривых исследованных образцов соответствует соотношению содержаний золота в них, определенных химическим анализом. Это говорит о применимости метода для анализа продуктов обогащения золотосодержащих руд, когда содержание золота коррелирует с содержанием сульфидов.

Ключевые слова: дифференциально-термический анализ, сульфидные руды, флотация, концентраты, хвосты обогащения

THE METHOD OF THE DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS IN AN ESTIMATION OF SULPHIDE ORES' DRESSING EFFICIENCY

Markosyan S.M., Antsiferova S.A., Timoshenko L.I.

Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Krasnoyarsk, Russia, (660036, Krasnoyarsk, Akademgorodok 50/24), E-mail: smarkosyan@rambler.ru

Differential thermal analysis (DTA) of a sample of sulphide gold ore and products of its flotational dressing has been performed. The existence of direct connection between temperature and the thermal effects of the thermal oxidation of sulphides with the presence of the latter in the samples allows a preliminary assessment of the results of dressing, without resorting to chemical analysis. Comparison of exothermic peaks' areas of DTA curves of the primary sulphide ore and its flotation products (concentrates and flotation tailings) revealed that the area of the exothermic peak of the flotation concentrate related to the oxidation of sulphides increases many times as compared with a peak in the primary ore. In the corresponding region on the heating curve of flotation tailings, the exothermic effect is practically absent. The ratio of exothermic peaks of sulphide oxidation on the DTA curves of the investigated samples corresponds to the ratio of gold concentration in them revealed by the chemical analysis. This suggests the applicability of the method for the analysis of dressing products of gold ore, when the gold concentration correlates with the concentration of sulphides.

Keywords: differential thermal analysis, sulphide ore, flotation, concentrates, tailings

Введение

Дифференциально-термический (ДТА) и термогравиметрический (ТГ) анализы широко применяются в геологии для идентификации минералов и горных пород, а также определения состава полиминеральных природных смесей без разделения их на мономинеральные фракции, благодаря однозначной связи температур и величин тепловых эффектов термических превращений с природой и содержанием минерала в смеси [5,6,7].

Поведение сульфидных минералов при термическом воздействии достаточно подробно изучено ранее [1, 2, 3] и продолжает изучаться [4, 8, 9], в том числе в связи с тем, что технологические схемы переработки сульфидных руд включают в качестве подготовительной операции стадии обжига. При этом для отработки наиболее рациональных параметров процесса необходимо иметь данные о температурах и продуктах превращений сульфидных минералов при нагреве.

Однако такие анализы редко используются в практике обогащения минерального сырья. В то же время в лабораторных исследованиях часто возникает необходимость оценки (анализа) продуктов обогащения руд до выполнения трудоемкого и длительного по времени химического анализа. Таким предварительным экспресс-методом может служить метод ДТА. Помимо скорости анализа, несомненно, удобной стороной ДТА является возможность получения результата без предварительного вскрытия образца. Преимуществом данного метода является также возможность анализа небольшого количества материала, благодаря высокой чувствительности прибора. Особенно полезным метод может оказаться для анализа руд и продуктов их обогащения, содержащих золото в сульфидах, в силу особой трудоемкости и сложности пробирного метода анализа золота.

Материалы и методы

Пробы исходной сульфидной золотосодержащей руды, концентратов основной флотации и хвостов отбирались из материалов, подготовленных для химического анализа. Руда, измельченная до крупности 87-90% минус 0,044 мм, флотировалась со следующими расходами реагентов: кальцинированная сода (600-800г/т) подавалась в измельчение, расход бутилового ксантогената калия в основную флотацию составил 200–250 г/т; расход медного купороса – 300 г/т; расход вспенивателя Т-80 – 100-150 г/т.

Нагрев образцов проводился на компьютерном дериватографе К (МОМ, Венгрия) до 1200 °С в атмосфере воздуха, что является умеренно окислительной средой, по сравнению с экспериментом в атмосфере кислорода. Режим нагрева линейный, скорость нагрева 10⁰С/мин. Масса нагреваемых образцов составляла примерно 50мг. Нагрев проводился в корундовых тиглях цилиндрической формы без крышек для свободного доступа воздуха. В качестве эталонного образца использовался оксид алюминия, предварительно нагретый до 1200⁰С. Пробы флотоконцентратов смешивались с оксидом алюминия в соотношении 1:1. Исходная руда и хвосты обогащения анализировались без смешивания с оксидом алюминия. В процессе нагрева фиксировались изменения массы образца (кривая **TG**), скорость изменения массы

(кривая **DTG**), температуры (**T**), скорость изменения температуры (кривая **DTA**), в зависимости от времени нагрева.

Результаты и их обсуждение

Выполнен анализ исходной руды и продуктов флотационного обогащения пробы золотосодержащей руды, в которой, по данным минералогического анализа, основное количество золота сконцентрировано в сульфидах (пирит, арсенопирит).

Общим термическим диагностическим признаком для минералов класса сульфидов является интенсивный экзотермический эффект, обусловленный окислением сульфидных минералов при нагревании в окислительной атмосфере [5]. В частности, для сульфидов, представленных в исследуемых образцах руды, пирита и арсенопирита, приведены следующие термические эффекты: пирит – FeS_2 : (+) 380^0 - 700^0 (окисление пирита с образованием гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$); (-) 450^0 ; (-) 500^0 ; (-) 610^0 – (сложные процессы диссоциации пирита и вновь образованных при окислении соединений). Арсенопирит – FeAsS : (+) 440^0 - 600^0 (окисление арсенопирита с образованием гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). В зависимости от условий проведения анализа (скорость нагрева, подготовка образца, масса образца и т.д.) максимумы термических эффектов могут быть смещены в ту или другую стороны. При увеличении содержания сульфида в образце на кривой ДТА наблюдается смещение максимума и конца экзотермического эффекта вправо, в область высоких температур, а сам экзотермический пик приобретает пологий, растянутый вид, в отличие от узкого пика в случае низкого содержания сульфида. Это объясняется более длительным процессом окисления и высокой температурой, при которой заканчивается процесс окисления.

Следует отметить, что расположение максимумов термических эффектов, а также вид кривых ДТА помимо условий проведения нагрева в значительной степени зависят также от вещественного состава руды, в которой определяются исследуемые минералы. В связи с этим ниже приводятся данные о минералогическом и химическом составах использованной нами руды.

Исследованные руды представлены филлитовыми сланцами кварцево-слюдистого состава, несущими золото-сульфидную минерализацию. Вмещающие оруденение породы характеризуются тонкозернистой структурой, сланцеватой, слоистой, полосчатой текстурами.

Полосчатость обусловлена ритмичным чередованием слоев, различающихся по составу, с преобладанием кварца либо слюд. Сланцеватость подчеркнута развитием параллельно-ориентированных агрегатов слюд и кварца (SiO_2), являющихся основными породообразующими минералами.

Слюды представлены, преимущественно, серицитом $(K,H_3O)Al_2(OH)_2 \cdot [(Al,Si)_4O_{10}] \cdot nH_2O$, в меньшей степени – мусковитом $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$. В виде примесей в составе пород присутствуют хлорит – $Mg_{4,5}Al_{1,5}[OH]_8\{Si_{2,5}Al_{1,5}O_{10}\}$, минералы титана (рутил TiO_2 , сфен $(Ca,Y)O \cdot (Ti,Al)_2O_3 \cdot SiO_2$, глинистые минералы, кальцит $(CaCO_3)$. Встречаются агрегаты, «пропитанные» лимонитом. Основные минералы руды приведены в таблице.

Таблица – Минеральный состав первичных руд

Распространенность минералов	Рудные	Нерудные
Главные	Самородное золото, пирит, арсенопирит	кварц
Второстепенные	Марказит, актинолит, гидроокислы железа. галенит, лимонит	Слюды (мусковит, серицит, хлорит), полевые шпаты, карбонаты (кальцит, сидерит)
Образующие незначительную примесь	Пирротин, халькозин, гидроокислы марганца (псиломелан), сфалерит, халькопирит, блеклая руда, ильменит, ковеллин	Апатит, рутил, циркон, биотит

Руда относится к сульфидно-кварцевому типу, характеризуется пирит - арсенопиритовым составом с содержанием сульфидов 10-12%. Сульфидные минералы в руде представлены большей частью пиритом ($\leq 10,0\%$) и арсенопиритом ($\leq 2,00\%$).

Промышленную ценность представляет самородное золото (Au). Гипогенные минералы представлены преимущественно пиритом (FeS_2) и арсенопиритом ($FeAsS$), в единичных выделениях встречаются марказит (FeS_2), халькопирит ($CuFeS_2$). Гипергенные минералы представлены гидроокислами железа (гётит $FeOOH$, лимонит).

Пирит в данной руде является самым распространенным рудным минералом, преобладающим над остальными сульфидами. Развивается пирит в виде неравномерной вкрапленности полосовидных и цепочечных скоплений с образованием прожилковидной, прожилково-вкрапленной и неравномерно-вкрапленной текстуры, сростков зерен и агрегатов. Зерна пирита координированы вмещающими нерудными минералами. Пирит развивается в ассоциации с арсенопиритом в виде сростков. Арсенопирит проникает во внутренние части зерен пирита и межзерновое пространство; развивается в виде призматических, игольчатых копьевидных и неправильных зерен. При этом образует мелко-тонкозернистую вкрапленность.

Согласно химическому анализу сульфидные минералы представлены в основном пиритом и в незначительном количестве арсенопиритом. В то же время невысокое содержание в руде серы (2,84 %), и присутствие окисленной формы железа (1,73%) характеризует эти руды

как малосульфидные. Результаты минералогических и химических исследований показывают, что руда относится к малосульфидным силикатным рудам с рыхлыми сланцевыми и глинистыми продуктами выветривания. Несмотря на то что первичные руды представлены арсенопирит-пиритовым составом, для них характерно присутствие псевдоморфных выделений оксидов и гидроксидов железа с реликтами первичных сульфидных минералов. Золото в руде образует выделения неправильной формы и представлено субмикроскопическими вкраплениями.

Таким образом, минералого-химический анализ изучаемой руды свидетельствует о возможности ее исследования методом ДТА, с учетом содержания в ней именно сульфидных минералов.

На рисунках 1, 2, 3 приведены дериватограммы образцов исходной сульфидной руды, концентрата основной флотации и хвостов основной флотации, соответственно.

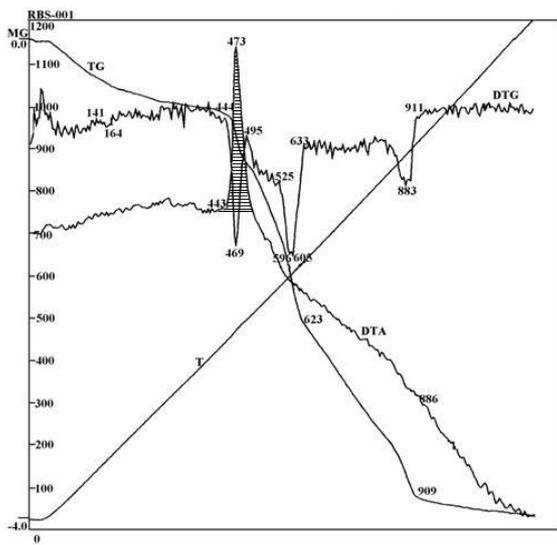


Рис. 1 Дериватограмма исходной золотосодержащей сульфидной руды

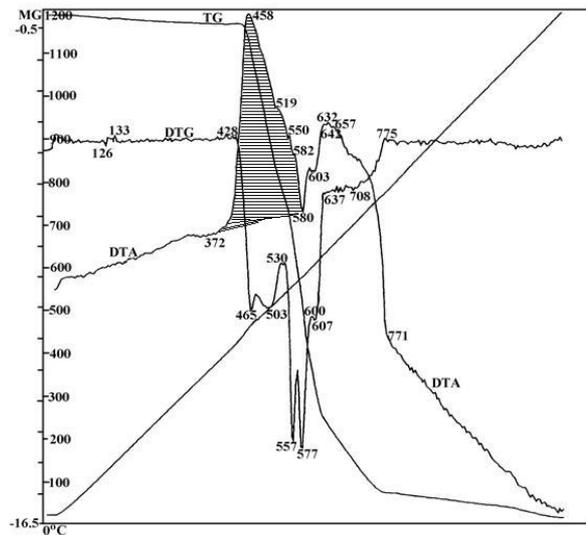


Рис. 2 Дериватограмма образца концентрата основной флотации сульфидной золотосодержащей руды (в смеси с Al_2O_3 в соотношении 1:1)

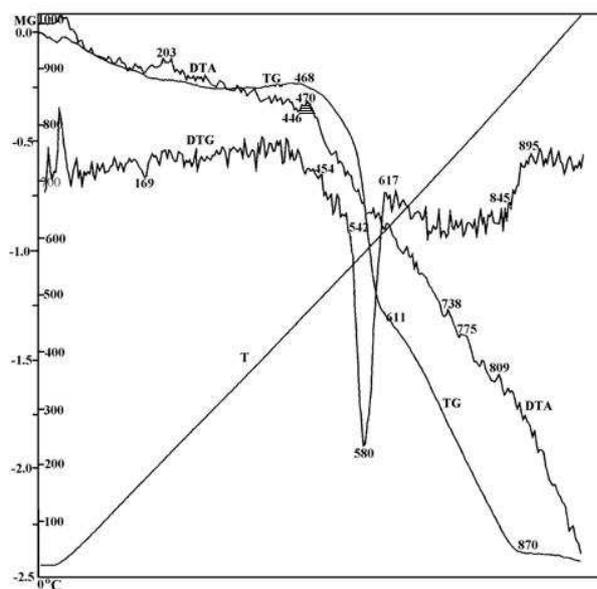


Рис. 3 Дериватограмма хвостов основной флотации золотосодержащей сульфидной руды

По результатам термогравиметрии (TG) исходной руды (рис. 1), изменение массы происходит в несколько этапов. Убыль массы до 200°C (до 10% от общей убыли массы) относится к удалению физически адсорбированной воды, происходит равномерно, без видимых интенсивных термических эффектов. Следующий этап убыли массы происходит в интервале 440-500°C, составляет 12% от общей убыли массы, однако он сопровождается самым интенсивным экзотермическим эффектом. Начало данного экзотермического пика соответствует температуре 443°C, с максимумом при 473°C. Уменьшение массы образца при температуре 550-850°C относится к дегидратации мусковита и серицита, а также разложению кальцита, сидерита. По литературным данным [5] дегидратация и перестройка решетки мусковита происходит при 800–1000°C, однако, возможно, что присутствие в образце Fe₂O₃ (в момент образования) и SiO₂ смещает температуру дегидратации в сторону более низких температур. Следующий эндотермический эффект с минимумом при 1064-1114°C связан с распадом решетки мусковита и образованием муллита и аморфной фазы, что подтверждается данными рентгенофазового анализа.

Аналогичные изменения массы образцов происходят при нагревании концентрата и хвостов флотации (рис. 2 и 3). Следует отметить, что в целом убыль массы при нагреве исходной руды (рис. 1), концентрата флотации (рис. 2) и хвостов (рис. 3) составляет 7,2%, 32% и 4,8%, соответственно, от исходной массы образцов. При этом доля убыли массы, приходящаяся

на эффект окисления сульфидов, составляет 12% для исходной руды и 37% для концентрата флотации от общей убыли массы образцов.

Сравнивая относительные величины площадей экзотермических пиков на кривых ДТА (заштрихованные поверхности), отнесенных к окислению сульфидов, на дериватограммах, полученных при нагреве проб исходной руды, концентратов и хвостов флотационного обогащения можно судить о содержании сульфидов в соответствующих образцах.

На кривой ДТА образца исходной руды (рис. 1), наблюдается узкий экзотермический эффект с максимумом при температуре 473°C , который можно отнести к окислению пирита и арсенопирита. По данным [5] температуры начала экзотермических пиков окисления пирита и арсенопирита составляют 380°C и 440°C , соответственно. Скорость нагрева составляет при этом $70^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, в нашем эксперименте скорость нагрева $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

На дериватограмме, полученной при нагреве образца флотационного концентрата этой же руды (рис. 2), в интервале температур $380\text{-}580^{\circ}\text{C}$ (с максимумом при температуре 458°C) наблюдается уширенный экзотермический пик (ДТА) с наличием на второй из его ветвей нескольких максимумов. Это свидетельствует о присутствии в образце смеси сульфидов, термические эффекты окисления которых, расположены в узком интервале температур и находятся очень близко друг к другу на кривой ДТА. При этом площадь пика многократно возрастает в сравнении с аналогичным пиком в исходной руде.

В то же время, на дериватограмме образца хвостов основной флотации (рис. 3) в этом интервале температур ($350\text{-}580^{\circ}\text{C}$) соответствующий окислению сульфидов экзотермический эффект на кривой ДТА лишь угадывается, что свидетельствует о незначительных содержаниях сульфидов в хвостах флотации.

Соотношение площадей экзотермических пиков исходной руды, концентрата флотации и хвостов, составляет 1: 5,5: 0,1. С учетом того, что концентрат флотации перед нагревом был «разбавлен» оксидом алюминия (1:1), это соотношение составит 1:11:0,1. Содержание золота в исходной руде, в концентрате основной флотации и в хвостах флотации, определенное химическим и рентгеноспектральным анализами, составляет 4,55г/т, 49г/т и 1,2г/т, соответственно, или 1:10,8:0,15 в относительных единицах, что вполне сопоставимо с данными, полученными методом ДТА.

Заключение

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что метод ДТА можно использовать для предварительной оценки эффективности обогащения сульфидных руд. В случаях, когда содержание золота в руде коррелирует с содержанием сульфидов,

дифференциальный термический анализ может служить экспресс-методом оценки эффективности обогащения золотосодержащих руд в лабораторных условиях.

Список литературы

1. Горбунова И.Е., Григорьева В.М. и др. Поведение пентландита при нагреве в различных средах // *Металлы*. – 1978. - №4. – С. 35-38.
2. Горбунова И.Е., Григорьева В.М. и др. Поведение халькопирита при нагреве в различных средах // *Металлы*. – 1978. - №6. – С. 28-32.
3. Григорьева В.М., Горбунова И.Е., Соколова Н.Г. Рентгеновское изучение сульфидных медно-никелевых руд и минералов при их нагревании в различных средах // В кн.: *Кристаллохимия и структура минералов*. – Л.: Наука, 1974. – С. 134-142.
4. Ерцева Л.Н., Дьяченко В.Т., Сухарев С.В., Цемехман Л.Ш. Изучение физико-химических закономерностей процесса термического обогащения халькопиритовой руды // *Цветные металлы*. – 2001. - № 3. – С. 31-33.
5. Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розина Е.Л. Термический анализ минералов и горных пород. – Л., «Недра», 1974. – 399 с.
6. Лапин В.В. Термический анализ минералов. – М.: Наука, 1978, – 142 с.
7. Топор Н.Д., Огородова Л.П., Мельчакова Л.В. Термический анализ минералов и неорганических соединений. – М.: Издательство МГУ, 1987. — 190 с.
8. Чепуштанова Т.А., Луганов В.А. Кинетическая модель термического разложения пирита // Доклады академии наук МОН РК. – 2007.– № 5. – С. 76-80.
9. Чепуштанова Т.А., Мамырбаева К.К., Луганов В.А. Изучение термического разложения халькопирита // *Комплексное использование минерального сырья*. – 2011. - №2(275). – С. 91-97.

Рецензенты:

Товбис М.С., д.х.н., профессор кафедры органической химии и технологии органических веществ, ФГБОУ ВПО Сибирский государственный технологический университет, г.Красноярск.

Гуревич Ю.Л., д.ф.-м.н., с.н.с., г.н.с., ФГБУН Красноярский научный центр Сибирского отделения РАН, г. Красноярск.