

МЕТАЛЛУРГИЯ



Научная статья
УДК 669.331.1
<https://doi.org/10.21285/1814-3520-2023-1-188-218>

Кинетика и механизм окислительного обжига сульфидной медно-кобальтовой руды

А.М. Ключников^{1✉}, Р.И. Гуляева², С.М. Пикалов³, Г.И. Мальцев⁴

¹⁻⁴Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

Резюме. Цель – изучение химизма, кинетики и механизма окислительного обжига типичного образца сульфидной медно-кобальтовой руды. Объектом исследования являлась сульфидная медно-кобальтовая руда (основные минералы: пирит, пирротин, халькопирит, сфалерит, тремолит, диоксид кремния, тальк, сидерит и кальцит). В работе использованы методы высокотемпературного рентгенофазового анализа (100–900°C), термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и масс-спектрометрии выделяемого газа (30–1100°C, скорость нагрева – 5–20°C·мин⁻¹, расход воздуха – 30 см³·мин⁻¹). Исследованы химизм, кинетика и механизм окислительного обжига сульфидной медно-кобальтовой руды (размер частиц <0,1 мм). С использованием указанных методов анализа установлено, что процесс можно представить совокупностью семи элементарных реакций: пяти экзотермических (при 398–445, 394–488, 440–498, 433–549 и 451–562°C), отвечающих интенсивному горению сульфидов железа, меди и цинка, и двух эндотермических (при 561–664 и 743–927°C), связанных с разложением остаточных сульфатов меди и железа. Кинетический анализ (методы Киссинджера, Огиса–Беннетта, идентификации реакционной модели по эталонной функции и итерационной оптимизации) данных дифференциальной сканирующей калориметрии применительно к указанным реакциям показал, что лимитирующей стадией последних являются нуклеация и рост кристаллов. Значения энергии активации, предэкспоненциального множителя и параметра Авраами находятся в интервалах 140–459 кДж·моль⁻¹, 1,41·10⁴–3,49·10³¹ с⁻¹ и 1,0–1,7, соответственно. Установлено, что кристаллизация продуктов элементарных реакций сопровождается увеличением числа зародышей; зародыши новой фазы могут формироваться как на поверхности, так и в объеме частиц руды. При этом рост кристаллов имеет одномерный характер и контролируется химической реакцией на границе раздела фаз или диффузией реагентов. Результаты работы могут быть использованы в практике окислительного обжига сульфидных руд и концентратов.

Ключевые слова: сульфидная медно-кобальтовая руда, обжиг, окисление, кинетика, механизм, дифференциальная сканирующая калориметрия

Благодарности: Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН (№ госрегистрации темы: 122020100404-2).

Для цитирования: Ключников А.М., Гуляева Р.И., Пикалов С.М., Мальцев Г.И. Кинетика и механизм окислительного обжига сульфидной медно-кобальтовой руды // iPolytech Journal. 2023. Т. 27. № 1. С. 188–218. <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2023-1-188-218>.

METALLURGY

Original article

Kinetics and mechanism of oxidizing roasting of sulfide copper-cobalt ore

Alexander M. Klyushnikov^{1✉}, Roza I. Gulyaeva², Sergey M. Pikalov³, Gennady I. Maltsev⁴

¹⁻⁴Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

Abstract. The aim of the study was to examine the chemistry, kinetics and mechanism of oxidizing roasting of a typical sample of sulfide copper-cobalt ore. The research object was sulfide copper-cobalt ore with the following main minerals: pyrite, pyrrhotite, chalcopyrite, sphalerite, tremolite, silicon dioxide, talc, siderite and calcite. The methodology involved high-temperature X-ray phase analysis (100–900°C), thermogravimetry, differential scanning calorimetry and mass spectrometry of the released gas (30–1100°C, heating rate – 5–20°C·min⁻¹, air flow rate – 30 cm³·min⁻¹). The chemistry, kinetics and mechanism of oxidizing roasting of sulfide copper-cobalt ore with a particle size of <0.1 mm were studied. It was found that the process can be represented as a set of seven elementary reactions: five exothermic reactions (at 398–445, 394–488, 440–498, 433–549 and 451–562°C), corresponding to the intense combustion of iron, copper and zinc sulfides, and two endothermic reactions (at 651–664 and 743–927°C), associated with the decomposition of residual copper and iron sulfates. Kinetic analysis (Kissinger and Augis-Bennett methods, identification of the reaction model by reference function and iterative optimization) of differential scanning calorimetry data in connection with the above reactions showed that the limiting stage of the latter is nucleation and crystal growth. The values of activation energy, pre-exponential factor and Avrami parameter ranged between 140–459 kJ·mol⁻¹, 1.41·10⁴–3.49·10³¹ with⁻¹ and 1.0–1.7, respectively. It was established that crystallization of the products of elementary reactions is accompanied by an increase in the number of nuclei; new phase nuclei can be formed both on the surface and in the bulk of ore particles. The crystal growth is one-dimensional and is controlled by a chemical reaction at the interphase boundary or by diffusion of reagents. The results obtained can be applied in the practice of oxidizing roasting of sulfide ores and concentrates.

Keywords: copper-cobalt sulfide ore, roasting, oxidation, kinetics, mechanism, differential scanning calorimetry

Acknowledgements: The work was carried out under the State Assignment of the Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (no. of state registration of the theme: 122020100404-2).

For citation: Klyushnikov A.M., Gulyaeva R.I., Pikalov S.M., Maltsev G.I. Kinetics and mechanism of oxidizing roasting of sulfide copper-cobalt ore. *iPolytech Journal*. 2023;27(1):188-218. (In Russ.). <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2023-1-188-218>.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время сульфидные медные руды в основном перерабатывают по схеме, включающей флотационное обогащение, автогенную плавку концентрата на штейн, конвертирование штейна, огневое и электролитическое рафинирование черновой меди. Шлаки рудной плавки и конвертирования подвергают обеднению методом флотации, полученные концентраты возвращают на плавку, а обедненные шлаки направляют в отвал. Отходящие газы рудной плавки и конвертирования утилизируют в производстве серной кислоты или элементарной серы. Конечными продуктами технологии являются катодная медь, отвальный шлак, серная кислота и электролитный шлам, концентрирующий драгоценные и редкие металлы [1].

Сплошные и вкрапленные руды колчеданных месторождений Уральского региона (Россия) могут иметь повышенное (до 0,2% масс.) содержание кобальта [2, 3], в связи с этим возникает необходимость его попутного извлечения в товарные продукты. Каналом вывода кобальта в описанной схеме являются конвертерные шлаки; путем плавки с углеродистым восстановителем и сульфидизатором (рудным концентратом) из них можно выделить обогащенный кобальтом сульфидный

продукт, пригодный для переработки традиционными способами. Однако тонкое взаимное прораствание рудных минералов и высокая растворимость цветных металлов в пирите приводят к тому, что при флотационном обогащении руд до 95% кобальта переходит в отвальные продукты [4]. Переработка же всей массы руды по описанной схеме ограничена по технологическим и экономическим причинам.

Перспективным способом переработки сульфидных медно-кобальтовых руд Урала может стать их прямой частичный окислительный обжиг в печи кипящего слоя при 800–900°C с переводом до 80% серы в газовую фазу (при этом будет использована значительная часть теплотворной способности руды) и применение полученного огарка в качестве сульфидизатора при восстановительно-сульфидирующей плавке окисленных никель-кобальтовых руд (латеритов) месторождений того же региона, которые в настоящее время не перерабатываются [5]. Варьирование пропорций компонентов смеси руд позволит:

- 1) регулировать выходы и составы продуктов плавки;
- 2) контролировать потоки серы – основная ее часть в виде богатых SO₂ газов обжига

будет направлена в производство серной кислоты, а остаток израсходован на сульфидирование никеля и кобальта окисленной никелевой руды;

3) за счет ведения плавки в инертной или слабовосстановительной атмосфере количественно концентрировать в медно-никелевом штейне, содержащем до 10% масс. Ni+Cu+Co, не только никель, медь и драгоценные металлы, но и кобальт (при этом присутствие в штейне меди снизит потери никеля и кобальта со шлаком [6]);

4) исключить или минимизировать потребность во флюсах за счет использования флюсующего потенциала руд;

5) получать в голове схемы отвальный шлак, по качеству близкий к шлакам промышленной руднотермической плавки сульфидных медно-никелевых руд [7, 8]. Авторами настоящей работы ведутся исследования в направлении развития научных основ и технико-экономического обоснования указанного способа [9–13]. Важным аспектом технологии является интенсивность окислительного обжига медной руды, определяющая удельную производительность печи кипящего слоя и режим (температуру и продолжительность) ведения процесса. Для ее оценки необходимы сведения о химизме, кинетике и механизме обжига. Широкий ряд публикаций посвящен этим вопросам применительно к медно-никелевым рудам [14], медным [15–27], цинковым [17, 28, 29], никелевым [30, 31] и медно-кобальтовыми [32] концентратам, а также входящим в их состав индивидуальным сульфидным минералам: пириту [33–46], марказиту [47], макинавиту [48], пирротину [34, 36, 39, 49–54], халькопириту [36, 47, 55–59], ковеллину [60], халькозину [47, 60–62], сульфиду цинка [63–69], сульфиду кобальта [70] и их смесям [71, 72]. В то же время сульфидные руды разных геолого-промышленных типов (и тем более разных месторождений) отличаются индивидуальными технологическими особенностями, связанными с различиями вещественного состава и структуры, и прямое распространение на них известных данных связано со значительными сложностями. В связи с этим целью настоящей работы

является изучение химизма, кинетики и механизма окислительного обжига типичного образца сульфидной медно-кобальтовой руды.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования был взят образец, отобранный от представительной пробы сульфидной медно-кобальтовой руды Дергамышского месторождения (Россия), измельченной в лабораторной мельнице до крупности менее 0,1 мм.

Химический состав исходного образца исследовали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП АЭС) на оптическом эмиссионном спектрометре iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific). Препараты для анализа готовили путем растворения навески массой 0,1 г в смеси минеральных кислот.

Термические свойства медно-кобальтовой руды изучали методом совмещенных термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе для синхронного термического анализа STA 449 C Jupiter® (NETZSCH). Для проведения измерений навеску образца (~8,4 мг) тонким слоем распределяли по дну корундового тигля, который затем устанавливали в измерительную ячейку прибора, нагревали от 30 до 1100°C со скоростью $\beta_i = 5, 10$ и $20^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ (здесь и далее подстрочный индекс «*i*» обозначает *i*-ю температурную программу (*i* = 1, 2, 3)). Динамическую окислительную атмосферу в реакционном пространстве поддерживали путем продувки измерительной ячейки осушенным синтетическим воздухом (21% об. O₂, 79% об. N₂), подаваемым с расходом 30 см³·мин⁻¹. Материалом сравнения служил тигель, идентичный указанному выше. Корректирующие параметры ДСК оценивали по энтальпии плавления химически чистого (99,99% масс.) индия с использованием программного обеспечения NETZSCH Thermokinetics 3.0. Состав газов, выделяющихся при нагреве материала, оценивали методом масс-спектрометрии (МС), для этого использовали сопряженный с термоанализатором квадрупольный масс-спектрометр QMS 403 C Aeolos® (NETZSCH); ионный ток (*I*, А)

выделяющихся при нагреве и окислении руды газов (H_2O , CO_2 , SO_2 и SO_3) измеряли в режиме заданных массовых чисел. Обработку результатов измерений с определением температур начала (T_0 , °C), максимума (T_p , °C) и окончания (T_e , °C) пиков ДСК, их площадей (ΔH , Дж·г⁻¹), значений относительного изменения массы (Δm , %), а также температур максимумов ($T_p^{H_2O}$, $T_p^{CO_2}$, $T_p^{SO_2}$ и $T_p^{SO_3}$, °C) пиков кривых ионного тока H_2O , CO_2 , SO_2 и SO_3 проводили с помощью программного обеспечения NETZSCH Proteus® 5.1. Разделение сложных пиков ДСК на составляющие их перекрывающиеся элементарные пики и определение температур начала (T_{0ij} , °C), максимума ($T_{p ij}$, °C) и окончания ($T_{e ij}$, °C), а также значений полной ширины на половине высоты ($\Delta T_{p ij}$, °C) последних проводили с помощью программы MathWorks по методике, изложенной в работе [73]; базовую линию характеризовали линейной функцией, профиль элементарных пиков аппроксимировали функцией Фрэйзера–Сузуки (асимметричной функцией Гаусса), для каждой температуры суммарное значение функции, описывающей сложный пик, представляли как сумму таких значений для элементарных пиков, достоверность аппроксимации (для уровня значимости 5%) контролировали по величине коэффициента корреляции Пирсона (r). Погрешность измерения массы, температуры и теплоты составляла $\pm 0,01$ мг, $\pm 3^\circ C$ и $\pm 5\%$, соответственно.

Фазовый состав образца исходной руды определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре ДРОН–2.0. Эксперименты по окислительному обжигу руды, совмещенные с оценкой фазового состава получаемых продуктов методом высокотемпературного рентгенофазового анализа (ВРФА), выполняли в установленной на указанном приборе высокотемпературной приставке УВД–2000, оборудованной печью сопротивления с платиновым нагревательным элементом; конструкция приставки обеспечивала естественный доступ в рабочую камеру атмосферного воздуха. Эксперимент заключался в нагреве исходной руды со средней скоростью $10^\circ C \cdot \text{мин}^{-1}$ от $25^\circ C$ до заданной температуры (100, 200, 300, 400, 500, 600,

700, 800 и $900^\circ C$) и ее изотермической выдержке при указанной температуре в течение 80 мин. При этом, как сказано выше, на изотермических участках циклов вели регистрацию дифрактограмм в режиме *in situ*. Условия съемки: геометрия Брэгга–Брентано; CuK_α -излучение ($\lambda_\alpha = 1,54056 \text{ \AA}$); графитовый монохроматор на выходящем пучке; напряжение и сила тока на трубке – 30 кВ и 30 мА, соответственно; угловой диапазон (2θ) и шаг (2θ) – $10\text{--}90^\circ$ и $0,02^\circ$, время экспозиции в точке – 2 с при $25^\circ C$ и 1,2 с для высокотемпературных измерений. Препараты для эксперимента готовили путем нанесения на подложку, изготовленную из плексигласа или $(Zr, Y)O_{2-x}$, порошкообразного (размер частиц $<0,1$ мм) материала массой 1–3 мг. Температуру измеряли платинородий-платиновой термпарой ТПП, горячий спай которой помещали рядом с образцом (погрешность измерения составляла $\pm 2^\circ C$). Идентификацию фаз и полуколичественную оценку их массовых содержаний в кристаллической составляющей образцов выполняли методом корундовых чисел [74, 75] с применением программы QualX 2.0 [76] и базы данных Pow_Cod [76]. На основе данных ВРФА устанавливали возможную последовательность химических реакций, имеющих место при исследованных температурах; значения констант равновесия реакций (K_T) для температуры T (К) рассчитывали с помощью пакета прикладных программ HSC Chemistry 6.12 (Outotec Research Oy).

Строение и элементный состав образцов изучали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) с использованием автоэмиссионного электронного микроскопа TESCAN MIRA 3 LMU (TESCAN), оборудованного энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCA Energy 350 X-max 80 (Oxford Instruments), при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе пучка электронов 20 нА и эффективном разрешении луча 3 мкм. В ходе приготовления аншлифа для анализа образец помещали в стальную цилиндрическую форму, заливали эпоксидной смолой с отвердителем и выдерживали на воздухе, затем поверхность блока полировали и

покрывали слоем графита толщиной 20 нм.

Кинетический анализ окисления медно-кобальтовой руды проводили путем математической обработки данных ДСК нагрева ее образца по трем температурным программам ($\beta_j = 5, 10$ и $20^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$) в границах экзотермических и эндотермических пиков, соответствующих развитию указанного процесса. Сначала решали обратную кинетическую задачу, а именно – на основании экспериментальных данных определяли кинетические параметры окисления руды. Для этого каждый j -й ($j = 1, 2, \dots, N$) элементарный пик ДСК рассматривали как след j -й формальной одностадийной необратимой реакции $A_j \rightarrow B_j$, где A_j и B_j – исходный формальный реагент и конечный формальный продукт (к числу элементарных относили как полученные при разделении сложных пиков, так и простые пики i -й кривой). Завершенность и интенсивность j -й реакции при i -й температурной программе количественно выражали через степень (α_{ij}) и скорость ($d\alpha_{ij}/dt$, с^{-1}) превращения A_j в B_j [77, 78] в соответствии с уравнениями:

$$\alpha_{ij} = \frac{\int_{t_{0ij}}^t \left(\frac{dH_{ij}(t)}{dt}\right) dt}{\int_{t_{0ij}}^{t_{eij}} \left(\frac{dH_{ij}(t)}{dt}\right) dt} = \frac{\int_{T_{0ij}}^T \left(\frac{dH_{ij}(T)}{dT}\right) dT}{\int_{T_{0ij}}^{T_{eij}} \left(\frac{dH_{ij}(T)}{dT}\right) dT}; \quad (1)$$

$$\frac{d\alpha_{ij}}{dt} = k_j(T) f_j(\alpha_{ij}) = A_j \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right) f_j(\alpha_{ij}), \quad (2)$$

где t_{0ij} и t_{eij} – моменты времени начала и окончания реакции (начала и окончания отклонения кривой ДСК от базовой линии), соответственно, с ($t_{0ij} = 0$ с); t – произвольный момент времени реакции, с ($t_{0ij} < t < t_{eij}$); T_{0ij} и T_{eij} – температуры начала и окончания реакции (начала и окончания отклонения кривой ДСК от базовой линии), К; T – температура в произвольный момент времени реакции, К ($T_{0ij} < T < T_{eij}$); $H_{ij}(T)$ и $H_{ij}(t)$ – функции, описывающие зависимость энтальпии реакции от температуры и времени, таким образом, $\text{Дж}\cdot\text{г}^{-1}$; $k_j(T)$ – инвариантная в отношении температурной программы константа скорости реакции, с^{-1} ; $f_j(\alpha_{ij})$ – инвариантная в отношении температурной программы реакционная модель (функция, отражающая механизм реакции); E_j

– инвариантная в отношении температурной программы эффективная энергия активации, $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$; A_j – инвариантный в отношении температурной программы предэкспоненциальный множитель, с^{-1} ; R – универсальная газовая постоянная, $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$. В расчетах принимали, что температура меняется со временем по линейному закону:

$$T = T_{0ij} + \beta_i t, \quad (3)$$

($\beta_i = dT/dt = \text{Const}$). В качестве функции $f_j(\alpha_{ij})$ использовали модель Джонсона–Мела–Аврами–Ерофеева–Колмогорова [78, 79] (ее выбор обусловлен результатами идентификации реакционной модели, описанными ниже):

$$f(\alpha_{ij}) = n_j (1 - \alpha_{ij}) [-\ln(1 - \alpha_{ij})]^{(n_j - 1)/n_j}, \quad (4)$$

в основе которой лежит описывающее кинетику нуклеации и роста кристаллов новой фазы в материнской фазе уравнение:

$$\alpha_{ij} = 1 - \exp\left(-k_j t^{n_j}\right) = 1 - \exp\left[-A_j \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right) \left(\frac{T - T_{0ij}}{\beta_i}\right)^{n_j}\right], \quad (5)$$

здесь n_j – инвариантный в отношении температурной программы параметр Аврамы, зависящий от физико-геометрических особенностей процесса. Первоначальную оценку эффективных энергии активации (E_j , $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$) и предэкспоненциального множителя (A_j , с^{-1}) проводили методом Киссинджера [78, 80]; в основе метода лежит оценка параметров – E_j/R и $\ln(A_j R/E_j)$ парной линейной регрессии для модели:

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{pij}^2}\right) = \ln\frac{A_j R}{E_j} - \frac{E_j}{RT_{pij}}, \quad (6)$$

построенной по парам наблюдаемых значений $\ln(\beta_i/T_{pij}^2) - 1/T_{pij}$ для каждого β_i . Достоверность аппроксимации контролировали по величине коэффициента детерминации (R_j^2). Для идентификации реакционной модели для j -й реакции при i -й температурной программе для заданного ряда значений α_{ij} , меняющихся

от 0,1 до 1 с шагом 0,1, рассчитывали численные значения эталонной функции $y_{ij}(\alpha_{ij})$:

$$y(\alpha_{ij}) = \left(\frac{d\alpha_{ij}}{dt}\right)_{\alpha_{ij}} \exp\left(\frac{E_j}{RT\alpha_{ij}}\right), \quad (7)$$

наносили пары значений $y_{ij}(\alpha_{ij})-\alpha_{ij}$ для каждого β_j на координатную плоскость и сравнивали полученные кривые с теоретическими графиками функции $y(\alpha)$ для табулированных форм $f(\alpha)$ [78]; выбор модели осуществляли на основе качественного соответствия экспериментальной и теоретической кривых. Инвариантный параметр Авраами (n_j) j -й реакции определяли методом Огиса–Беннетта [81]; расчет вели по формулам:

$$n_j = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 n_{ij}; \quad (8)$$

$$n_{ij} = \frac{2,5RT_{pij}^2}{E_j \Delta T_{ij}}, \quad (9)$$

где n_{ij} – параметр Авраами j -й реакции для i -й скорости нагрева; при этом величину E_j (Дж·моль⁻¹) брали по результатам анализа Киссинджера. Затем подстановкой значений инвариантных кинетических параметров элементарных реакций (E_j , A_j и n_j) в уравнение (5) находили аналитические выражения для оценки степени превращения (α_{ij}) для каждой j -й реакции и i -й температурной программы, строили расчетные кинетические кривые $\alpha_{ij}-T$ и путем варьирования параметра A_j от его начального значения при фиксированных E_j и n_j проводили оптимизацию полученной модели методом аппроксимации экспериментальных кривых расчетными (качество приближения на этой и последующих итерациях контролировали по величине коэффициента корреляции Пирсона (r_{ij})). Уточненное значение инвариантного предэкспоненциального множителя (A_j^r , с⁻¹) получали как среднее арифметическое оптимальных значений A_j при i -й температурной программе. После этого полученное значение A_j^r подставляли в уравнение (5), фиксировали параметры A_j^r и n_j и путем варьирования E_j от его начального значения проводили оптимизацию модели с

получением уточненного инвариантного значения энергии активации (E_j^r , Дж·моль⁻¹). И на завершающем этапе оптимизации подставляли в уравнение (5) фиксированные значения E_j^r и A_j^r и путем варьирования n_j от его начального значения проводили оптимизацию модели с целью определения уточненного инвариантного значения параметра Авраами (n_j^r). Найденные оптимальные инвариантные кинетические параметры использовали для решения прямой кинетической задачи применительно к процессу окисления руды в изучаемом диапазоне температурных программ; подстановкой значений E_j^r , A_j^r и n_j^r в уравнения (5) и (2) получали аналитические выражений для расчета степени (α_j) и скорости превращения ($d\alpha/dt$, с⁻¹) на уровне элементарных реакций. Верификацию моделей для каждой реакции проводили путем оценки тесноты корреляционной связи между теоретическими и экспериментальными данными, для этого строили уточненные расчетные кинетические кривые α_j-T и сравнивали их с экспериментальными; критерием оптимальности служил усредненный по всем температурным программам коэффициент корреляции Пирсона (r_{avj}):

$$r_{avj} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 r_{ij}. \quad (10)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным ИСП АЭС исходная руда имеет следующий состав, % масс.: 0,98 Cu; 0,01 Ni; 0,10 Co; 0,78 Zn; 38,5 Fe; 30,2 S; 0,03 As; 17,0 SiO₂; 0,9 CaO; 6,7 MgO и 4,8 прочих. При рядовом содержании меди (0,98% масс.) и цинка (0,78% масс.) она отличается повышенным (0,10% масс.) содержанием кобальта. Ориентировочные массовые доли сульфидов и породобразующих компонентов составляют, таким образом, 63,3 и 36,7%. По результатам РФА (рис. 1 и табл. 1) суммарное содержание сульфидных фаз в образце исходной руды, определенное методом корундовых чисел, составляет 42,4% масс.; в числе выявленных минералов можно отметить пирит (FeS₂), халькопирит (CuFeS₂) и вюртцит (ZnS), содержания которых равны 30,7, 3,1 и 8,6% масс.,

соответственно. Оставшаяся часть (57,6% масс.) включает порообразующие минералы: тремолит ($\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{H}_2(\text{SiO}_3)_8$), сидерит (FeCO_3) и кварц (SiO_2); их содержания, таким образом, достигают 17,1, 2,6 и 38,0% масс. Разница в количественных оценках содержания элементов может быть связана с ошибкой определения, присущей примененным методам анализа.

Исследование методами РЭМ и ЭДС показало (рис. 2), что руда обладает полнокристаллической порфиридной мелкозернистой структурой, для которой характерно тесное прораствание сульфидных и оксидных фаз, и имеет массивную (неупорядоченную) текстуру. В матрице, представленной силикатом магния, гидратированным оксидом железа (III) и карбонатами железа и кальция составов $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (талък), $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (лимонит), FeCO_3 (сидерит) и CaCO_3 (кальцит). Таким образом, распределены вкрапления (5–150 мкм) сульфида железа, по составу отвечающего пириту (FeS_2), и приуроченных к нему мелких (до 5 мкм) выделений с формулами сфалерита ($\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$) и халькопирита (CuFeS_2).

Сведения о составе и строении медно-кобальтовой руды, полученные методами РФА, СЭМ и ЭДС, дополняют друг друга и удовлетворительно согласуются со сведениями, полученными ранее для руды этого же месторождения [3, 4]. Обобщая полученные в настоящей работе данные, можно сделать вывод, что основными рудными минералами исследованного образца могут являться пирит, пирротин, халькопирит, сфалерит (вюртцит) и лимонит, нерудными – тремолит, диоксид кремния, талък, сидерит, кальцит и некоторые другие алюмосиликаты железа. Относительно распределения цветных металлов следует отметить, что в отличие от меди и цинка, кобальт собственных минеральных форм не образует и в количестве до 0,35% масс. изоморфно входит в состав пирита.

Результаты эксперимента по окислению руды, полученные методом ВРФА, представлены на рис. 1 и в табл. 1 (необходимо отметить ограничения, вытекающие из условий эксперимента:

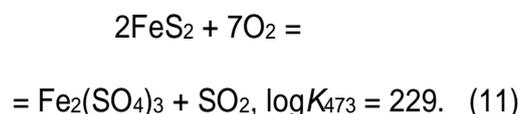
1) полуколичественный характер оценки содержаний фаз, не позволяющий составить поэлементный материальный баланс;

2) действие на образцы влаги воздуха;

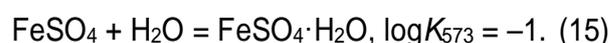
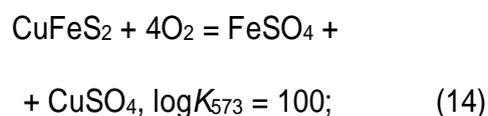
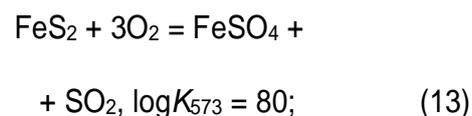
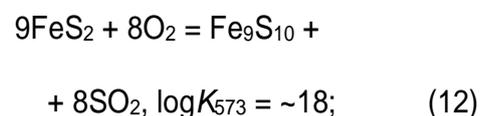
3) затруднения при идентификации фаз, вызванные изменением межплоскостных расстояний вследствие термического расширения;

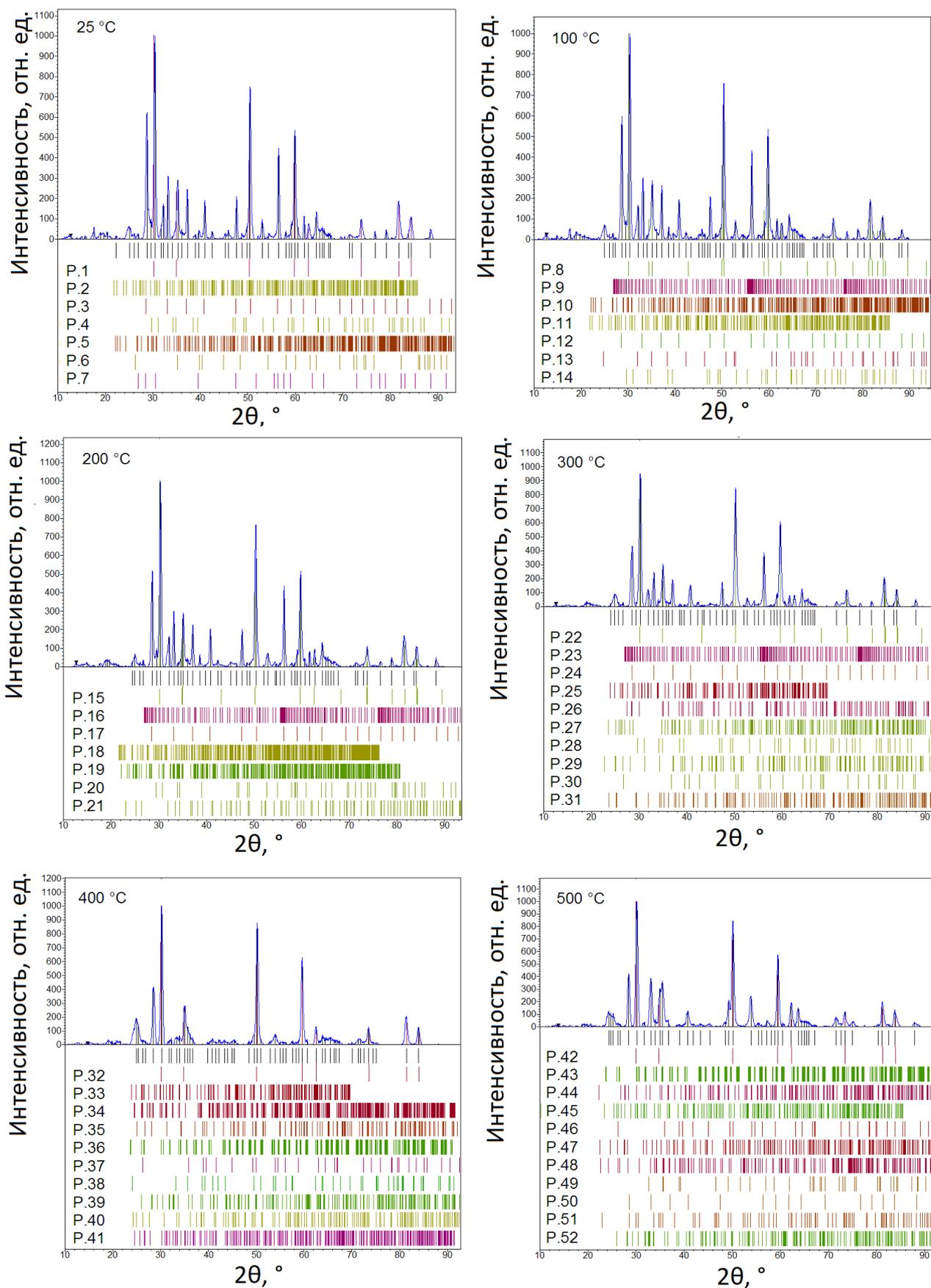
4) конечное время нагрева образца до температуры изотермической выдержки, составляющее ~7,5 мин для 100°C и ~87,5 мин для 900°C ;

5) возможность образования и исчезновения фаз за меньший период времени по сравнению с продолжительностью регистрации дифрактограмм. Из полученных данных следует, что до 200°C значительных изменений в фазовом составе исходного образца не произошло; лишь при 200°C отмечено появление сульфата железа (III) ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), свидетельствующего о начале окисления пирита по реакции:



Факт низкотемпературного окисления согласуется с данными [15, 52]. Формирование при 300°C гексагонального пирротина с формулой Fe_9S_{10} , пуатвинита ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и сульфата меди (II) (CuSO_4) можно связать с развитием процессов, описываемых следующими уравнениями:





a

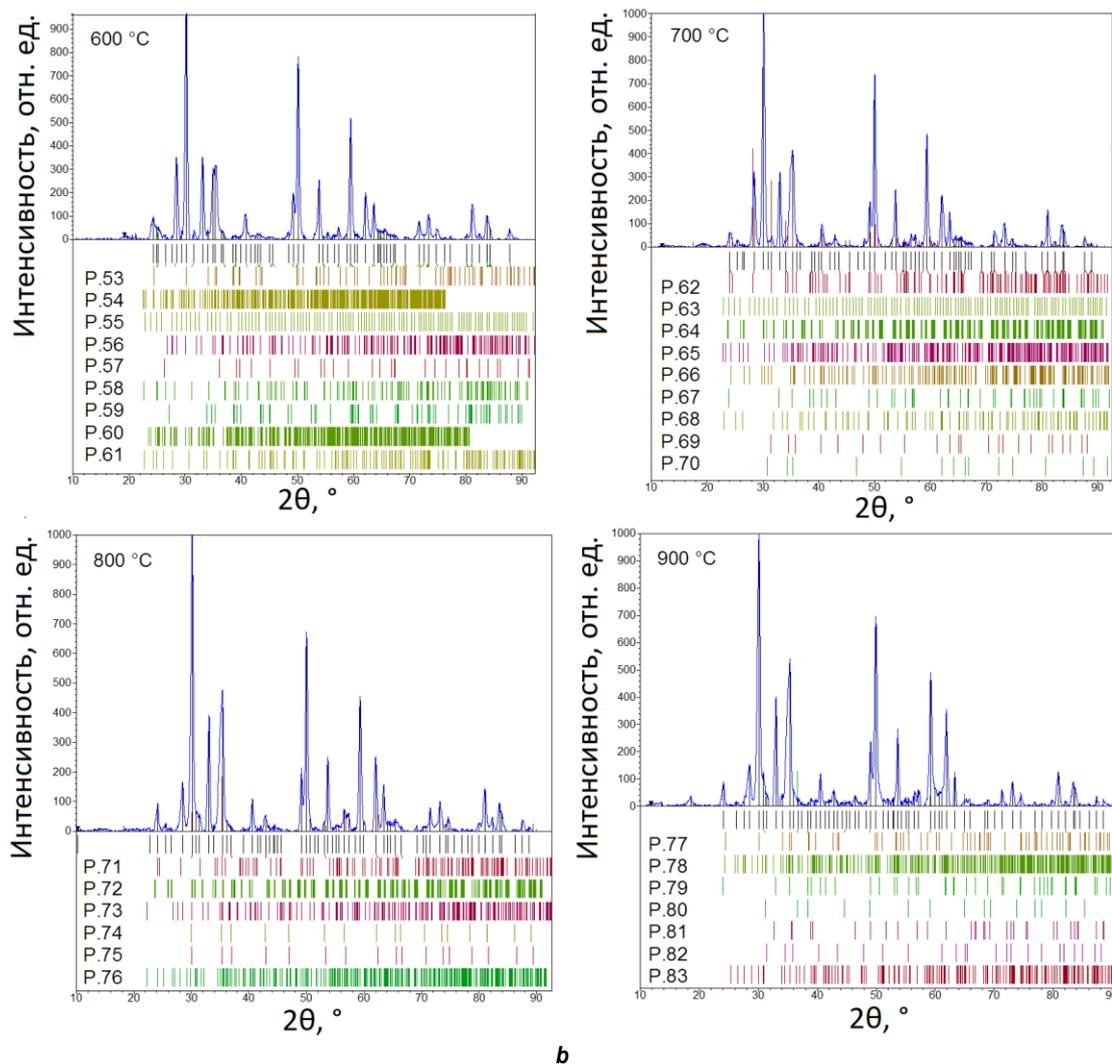


Рис. 1. Дифрактограммы медно-кобальтовой руды на воздухе при 25–900°C (a) и (b)
Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the copper-cobalt ore in air at 25–900°C (a) and (b)

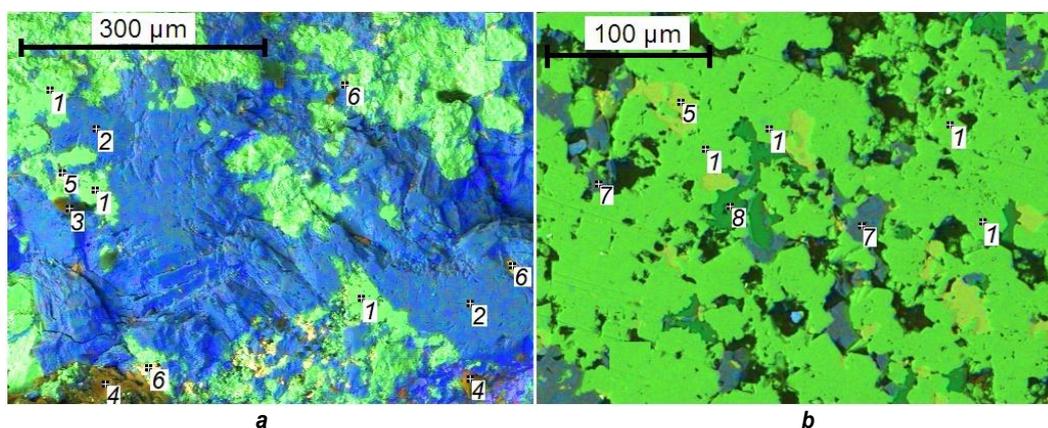


Рис. 2. Микрофотографии участков медно-кобальтовой руды с преобладанием оксидных (a) и сульфидных (b) соединений (изображение в отраженных электронах с указанием точек определения локального элементного состава методом ЭДС): 1 – FeS_2 (<0,35% масс. Co), 2 – $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 3 – алюмосиликаты железа, 4 – $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, 5 – CuFeS_2 , 6 – $\text{Zn}^{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$, 7 – FeCO_3 , 8 – CaCO_3
Fig. 2. Micrographs of the copper-cobalt ore fields with predominant oxide (a) and sulfide (b) compounds (back scattered electron image with specified determination points of local elemental composition by the EMF (electromotive force method)): 1 – FeS_2 (<0.35 mass% Co), 2 – $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 3 – iron aluminosilicates, 4 – $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, 5 – CuFeS_2 , 6 – $\text{Zn}^{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$, 7 – FeCO_3 , 8 – CaCO_3

Таблица 1. Характеристика кристаллических фаз медно-кобальтовой руды по данным рентгенофазового анализа
 Table 1. Characteristics of the crystalline phases of the copper-cobalt ore according to x-ray phase analysis data

№	Карточка [76]	Фаза	Формула	FoM	Содержание, % масс.
25°C					
P. 2	00-412-4058	Диоксид кремния	SiO ₂	0,7190	38,0
P. 3	00-900-0594	Пирит	FeS ₂	0,7036	30,7
P. 4	00-101-0940	Халькопирит	CuFeS ₂	0,6307	3,1
P. 5	00-101-1146	Тремолит	Ca ₂ Mg ₅ H ₂ (SiO ₃) ₈	0,5816	17,1
P. 6	00-901-5604	Сидерит	FeCO ₃	0,4794	2,6
P. 7	00-110-1051	Вюртцит	ZnS	0,5780	8,6
100°C					
P. 9	00-231-0814	Сфалерит	ZnS	0,8065	12,5
P. 10	00-101-1146	Тремолит	Ca ₂ Mg ₅ H ₂ (SiO ₃) ₈	0,7762	44,0
P. 11	00-412-4058	Диоксид кремния	SiO ₂	0,7459	21,9
P. 12	00-154-4891	Пирит	FeS ₂	0,7338	13,2
P. 13	00-210-4746	Сидерит	FeCO ₃	0,6346	7,3
P. 14	00-101-0940	Халькопирит	CuFeS ₂	0,5818	1,2
200°C					
P. 16	00-231-0813	Сульфид цинка	ZnS	0,7860	16,1
P. 17	00-770-0358	Пирит	FeS ₂	0,7788	26,0
P. 18	00-101-0935	Антофиллит	Mg ₇ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	0,7312	41,8
P. 19	00-900-8249	Сульфат железа (III)	Fe ₂ (SO ₄) ₃	0,7087	10,9
P. 20	00-901-5636	Халькопирит	CuFeS ₂	0,6358	1,6
P. 21	00-412-4073	Диоксид кремния	SiO ₂	0,6042	3,6
300°C					
P. 23	00-231-0814	Сульфид цинка	ZnS	0,7577	15,6
P. 24	00-500-0115	Пирит	FeS ₂	0,7487	33,7
P. 25	00-210-4749	Пирротин 5С	Fe ₉ S ₁₀	0,6819	2,2
P. 26	00-900-6289	Диоксид кремния	SiO ₂	0,6671	3,7
P. 27	00-900-4339	Пуатвинит	FeSO ₄ ·H ₂ O	0,6608	12,0
P. 28	00-101-0940	Халькопирит	CuFeS ₂	0,6411	1,7
P. 29	00-591-0168	Сульфат меди (II)	CuSO ₄	0,6285	1,9
P. 30	00-153-2512	Диоксид кремния	SiO ₂	0,5596	5,4
P. 31	00-900-6875	Оливин	FeMgSiO ₄	0,7330	23,7
400°C					
P. 33	00-210-4749	Пирротин 5С	Fe ₉ S ₁₀	0,7216	2,8
P. 34	00-210-4740	Пирротин 4С	Fe ₇ S ₈	0,7168	5,0
P. 35	00-231-0620	Сульфат меди (II)	CuSO ₄	0,6476	8,5
P. 36	00-153-2800	Магнетит	Fe ₃ O ₄	0,6189	3,9
P. 37	00-900-8093	Кварц	SiO ₂	0,6150	3,6
P. 38	00-210-8027	Гематит	Fe ₂ O ₃	0,5907	5,9
P. 39	00-900-1498	Кубанит	CuFe ₂ S ₃	0,5864	22,3
P. 40	00-221-6658	Сульфат железа (II)	FeSO ₄	0,5621	9,9
P. 41	00-153-4957	Гидросиликат магния	Mg ₇ Si ₄ O ₁₄ (OH) ₂	0,7275	38,2
500°C					
P. 43	00-153-2800	Магнетит	Fe ₃ O ₄	0,7077	12,9
P. 44	00-400-2383	Гематит	Fe ₂ O ₃	0,6903	30,3
P. 45	00-210-6703	Пирротин	Fe ₁₁ S ₁₂	0,6762	5,2
P. 46	00-900-5025	Кварц	SiO ₂	0,6638	2,0
P. 47	00-900-9694	Долерофанит	Cu ₂ SO ₅	0,6299	9,7
P. 48	00-900-3692	Гидросиликат магния	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ·H ₂ O	0,5874	11,6
P. 49	00-900-8961	Тенорит	CuO	0,5352	6,3
P. 50	00-901-5842	Пирит	FeS ₂	0,5168	9,1
P. 51	00-900-7650	Троилит	FeS	0,4921	1,4
P. 52	00-900-1498	Кубанит	CuFe ₂ S ₃	0,6047	11,6

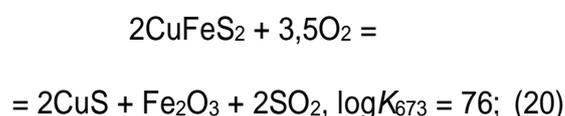
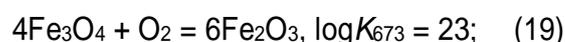
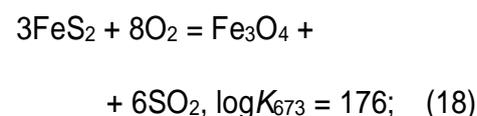
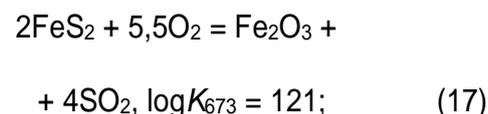
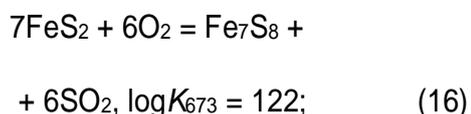
Продолжение таблицы 1

Table 1 (continuation)

№	Карточка [76]	Фаза	Формула	FoM	Содержание, % масс.
600°C					
P. 54	00–101–0935	Антофиллит	$Mg_7Si_6O_{22}(OH)_2$	0,7504	48,2
P. 55	00–210–6936	Вюстит	$Fe_{0,902}O$	0,7384	1,1
P. 56	00–400–2383	Гематит	Fe_2O_3	0,6884	15,2
P. 57	00–900–5024	Кварц	SiO_2	0,6732	2,3
P. 58	00–900–9830	Халькоцианит	$CuSO_4$	0,6148	2,2
P. 59	00–153–3104	Магнетит	Fe_3O_4	0,5654	6,3
P. 60	00–900–8249	Сульфат железа (III)	$Fe_2(SO_4)_3$	0,7896	17,3
P. 61	00–221–6658	Сульфат железа (II)	$FeSO_4$	0,7033	7,4
700°C					
P. 63	00–210–6936	Вюстит	$Fe_{0,902}O$	0,8041	2,7
P. 64	00–153–2800	Магнетит	Fe_3O_4	0,7749	15,0
P. 65	00–155–2115	Хризотил	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$	0,7516	10,7
P. 66	00–900–5334	Диопсид	$CaFe_{0,13}Mg_{0,943}Si_{1,927}O_6$	0,7462	53,9
P. 67	00–210–8028	Гематит	Fe_2O_3	0,7231	13,4
P. 68	00–412–4073	Диоксид кремния	SiO_2	0,5205	0,6
P. 69	00–100–8929	Феррит меди (I)	$CuFeO_2$	0,4846	1,3
P. 70	00–101–1259	Цинкит	ZnO	0,4725	2,3
800°C					
P. 72	00–153–2800	Магнетит	Fe_3O_4	0,7552	17,0
P. 73	00–400–2383	Гематит	Fe_2O_3	0,6581	26,5
P. 74	00–900–6893	Франклинит	$ZnFe_2O_4$	0,5996	10,7
P. 75	00–153–8387	Феррит меди	$CuFe_5O_8$	0,6441	4,6
P. 76	00–154–2068	Диопсид	$Fe_{0,015}Mg_{0,985}SiO_3$	0,7869	41,3
900°C					
P. 78	00–152–8514	Диопсид	$Fe_{0,15}Mg_{1,82}Si_2O_6$	0,8126	54,3
P. 79	00–210–8028	Гематит	Fe_2O_3	0,7508	26,8
P. 80	00–900–2330	Магнетит	Fe_3O_4	0,6115	4,7
P. 81	00–110–0028	Тенорит	CuO	0,5832	4,3
P. 82	00–900–0015	Делафоссит	$CuFeO_2$	0,5553	3,6
P. 83	00–210–6565	Силикат цинка	$ZnSiO_3$	0,7928	6,3

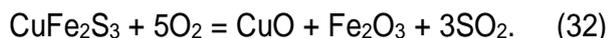
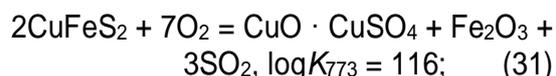
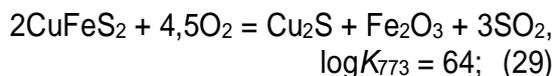
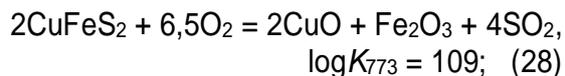
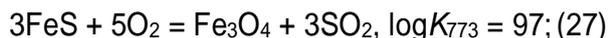
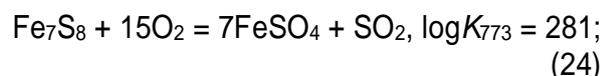
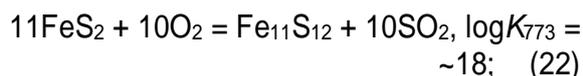
Примечание. N – обозначение фаз по рис. 1. FoM – критерий качества индицирования [76]. Фазы P. 1, P. 8, P. 15, P. 22, P. 32, P. 42, P. 53, P. 62, P. 71 и P. 77 – модификации диоксида циркония, стабилизированного иттрием (материала подложки) с общей формулой $(Zr,Y)O_2$ (карточки 00–500–0038, 00–152–6427, 00–152–1476, 00–152–1477, 00–231–0813, 00–152–8644, 00–210–7334, 00–154–5065, 00–152–2143, 00–152–2143).

причиной появления гидратных соединений может являться взаимодействие продуктов окисления с водой, содержащейся в воздухе и выделяющейся при дегидратации породообразующих минералов. При 400°C в дополнение к фазам, образованным при 300°C, выявлены моноклинный пирротин (Fe_7S_8), кубанит ($CuFe_2S_3$), магнетит (Fe_3O_4) и гематит (Fe_2O_3), формирующиеся по реакциям [15]:

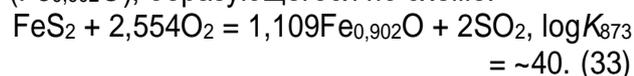




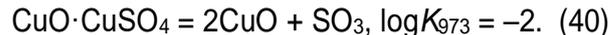
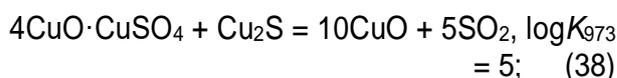
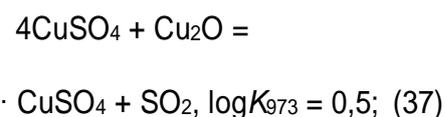
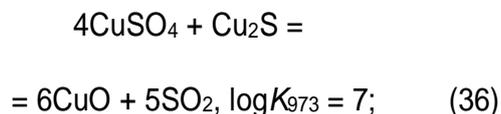
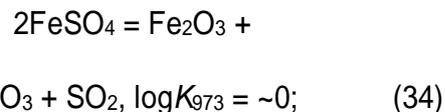
Несмотря на то, что присутствие пирита в продукте обжига при 400°C не подтверждено, его отражения вновь появляются на дифрактограмме, полученной при 500°C. Другими новообразованными фазами являются гексагональные модификации моносulfида железа с формулами $\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$ и FeS , долерофанит ($\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$) и тенорит (CuO). В связи с этим химизм окисления можно дополнить следующим рядом уравнений [15, 50]:



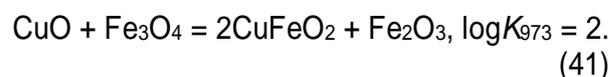
Для 600°C характерно полное расходование сульфидов железа и меди с формированием гематита и магнетита, сульфатов железа (II) и (III) и меди (II) по реакциям (13), (14), (24)–(30), а также появление вюститита ($\text{Fe}_{0,902}\text{O}$), образующегося по схеме:



Начиная с 700°C в продуктах обжига отмечено отсутствие сульфатов, связанное с протеканием реакций их разложения [15, 20, 27, 31–33, 50, 52, 82]:



Продуктами окисления сульфидов в этом случае являются вюстит, магнетит и гематит, а также феррит меди (I) (CuFeO_2), появляющийся в результате действия магнетита на оксид меди (II):



При этой же температуре можно ожидать начала интенсивного термического разложения гидратированных силикатов магния, например хризотила ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) и талька ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), приводящего к образованию метасиликатов, в частности диопсида ($\text{CaFe}_{0,13}\text{Mg}_{0,943}\text{Si}_{1,927}\text{O}_6$). Эти процессы можно представить общей схемой [83]:

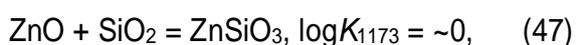


$$\log K_{973} = 0.5. \quad (43)$$

Отсутствие на соответствующих дифрактограммах следов форстерита (Mg_2SiO_4) может быть связано с его аморфностью в начальные моменты выделения. Также при $700^\circ C$ выявлены рефлексы цинкита (ZnO), образующегося по уравнению [29]:

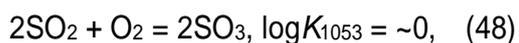


При 800 и $900^\circ C$ формируются конечные продукты глубокого обжига, содержащие гематит (Fe_2O_3), магнетит (Fe_3O_4) и диопсид ($Fe_{0.015}Mg_{0.985}SiO_3$ при $800^\circ C$ и $Fe_{0.15}Mg_{1.82}Si_2O_6$ при $900^\circ C$); их происхождение связано с протеканием ряда указанных выше реакций. При $800^\circ C$ могут дополнительно образовываться франклинит ($ZnFe_2O_4$) и феррит меди состава $CuFe_5O_8$, а при $900^\circ C$ – метасиликат цинка ($ZnSiO_3$), тенорит (CuO) и делафоссит ($CuFeO_2$); первые три из перечисленных фаз являются продуктами реакций [29, 63, 84]:



две последние – процессов, описанных уравнениями (28) и (41).

Состав газовой фазы в рассмотренном диапазоне температур определяется реакцией:



направление протекания которой сменяется с прямого на обратное при $\sim 780^\circ C$. Следует также отметить, что отсутствие на ряде дифрактограмм рефлексов сидерита и сульфида цинка в области температур их возможного существования можно пояснить низкой чувствительностью примененного аналитического метода в отношении указанных фаз. Значения констант равновесия большинства перечисленных реакций превышают единицу

(или близки к ней), что подтверждает возможность их протекания в прямом направлении (реакции, для которых из-за отсутствия в программе HSC Chemistry 6.12 термодинамических данных ряда соединений значение K_T не указано, носят предположительный характер или подтверждаются литературными данными). В целом представленные реакции могут служить лишь простейшим объяснением появления в продуктах обжига фаз, выявленных методом РФА. При этом очевидно, что химизм окисления руды носит еще более сложный характер.

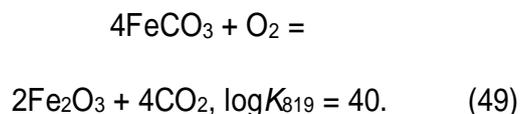
Результаты термического анализа медно-кобальтовой руды, проведенного в условиях нагрева ($\beta_i = 5, 10$ и $20^\circ C \cdot \text{мин}^{-1}$) от 30 до $1100^\circ C$ в потоке ($30 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$) воздуха, представлены на рис. 3 и 4 и в табл. 2. На кривых ДСК (рис. 3) выявлены три первичных термических эффекта. Первый эффект представляет собой сложный экзотермический пик высокой интенсивности, образованный серией частично перекрывающихся (а при $\beta_i = 5^\circ C \cdot \text{мин}^{-1}$ – частично разрешающихся) элементарных экзотермических пиков, и имеет следующие характеристики: $T_o = 378^\circ C$, $T_p = 415/468^\circ C$, $T_e = 521^\circ C$ и $\Delta H = -1468 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$ при $\beta_i = 5^\circ C \cdot \text{мин}^{-1}$; $T_o = 386^\circ C$, $T_p = 420/467^\circ C$, $T_e = 549^\circ C$ и $\Delta H = -1795 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$ при $\beta_i = 10^\circ C \cdot \text{мин}^{-1}$; $T_o = 359^\circ C$, $T_p = 457^\circ C$, $T_e = 570^\circ C$ и $\Delta H = -2052 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$ при $\beta_i = 20^\circ C \cdot \text{мин}^{-1}$.

Разделение сложных экзотермических пиков показало (рис. 5 и табл. 2), что каждый из них является результатом наложения пяти элементарных экзотермических пиков (далее им присвоены условные обозначения ЭП1, ЭП2, ЭП3, ЭП4 и ЭП5), температуры максимумов ($T_{p_{ij}}$, $^\circ C$) которых, таким образом, равны $415, 417, 447, 467$ и $484^\circ C$ для $\beta_i = 5^\circ C \cdot \text{мин}^{-1}$; $420, 422, 466, 496$ и $513^\circ C$ – для $\beta_i = 10^\circ C \cdot \text{мин}^{-1}$; $427, 450, 462, 496^\circ C$ и $536^\circ C$ – для $\beta_i = 20^\circ C \cdot \text{мин}^{-1}$. Вторым и третьим эффектами являются слабовыраженные простые (элементарные) эндотермические пики (далее обозначенные как ЭП6 и ЭП7) со следующими параметрами: $T_o = 561^\circ C$, $T_p = 598^\circ C$, $T_e = 529^\circ C$ и $\Delta H = 49 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$ при $\beta_i = 5^\circ C \cdot \text{мин}^{-1}$; $T_o = 566^\circ C$, $T_p = 615^\circ C$, $T_e = 645^\circ C$ и $\Delta H = 91 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$ при $\beta_i = 10^\circ C \cdot \text{мин}^{-1}$; $T_o = 596^\circ C$, $T_p = 630^\circ C$, $T_e = 664^\circ C$

и $\Delta H = 97 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$ при $\beta_i = 20^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ (второй пик); $T_o = 743^\circ\text{C}$, $T_p = 774^\circ\text{C}$, $T_e = 834^\circ\text{C}$ и $\Delta H = 113 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$ при $\beta_i = 5^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$; $T_o = 760^\circ\text{C}$, $T_p = 814^\circ\text{C}$, $T_e = 867^\circ\text{C}$ и $\Delta H = 64 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$ при $\beta_i = 10^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$; $T_o = 798^\circ\text{C}$, $T_p = 855^\circ\text{C}$, $T_e = 927^\circ\text{C}$ и $\Delta H = 51 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$ при $\beta_i = 20^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ (третий пик). По данным ТГ (рис. 3) к 1100°C общая потеря массы в ходе окисления составляет 28–29%, из них на участок – $30\text{--}318^\circ\text{C}$, свободный от эффектов ДСК, приходится 4–5%, а на серию экзотермических ($359\text{--}570^\circ\text{C}$) и две эндотермические ($561\text{--}664^\circ\text{C}$ и $743\text{--}927^\circ\text{C}$) аномалии – 7–10, 8–9 и 4–6%, соответственно; остаток потерь приходится на высокотемпературную область. Теоретические расчеты показали, что удаление в газовую фазу всех летучих компонентов (H_2O , CO_2 и S) должно уменьшить массу образца на ~20%; экспериментальная оценка превышает эту величину, что указывает на возможную погрешность определения вещественного состава руды или более сложный характер процесса. К зоне экзотермических процессов приурочены отмеченные на кривых МС (рис. 4) следы интенсивного выделения газов: SO_2 ($T_p^{\text{SO}_2} = 415$ и 466°C при $\beta_i = 5^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$, $T_p^{\text{SO}_2} = 420$ и 465°C при $\beta_i = 10^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$, $T_p^{\text{SO}_2} = 427$ и 456°C при $\beta_i = 20^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$), SO_3 ($T_p^{\text{SO}_3} = 415$ и 464°C при $\beta_i = 5^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$, $T_p^{\text{SO}_3} = 419$ и 472°C при $\beta_i = 10^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$, $T_p^{\text{SO}_3} = 463^\circ\text{C}$ при $\beta_i = 20^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$) и CO_2 ($T_p^{\text{CO}_2} = 519^\circ\text{C}$ при $\beta_i = 5^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$, $T_p^{\text{CO}_2} = 536^\circ\text{C}$ при $\beta_i = 10^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$, $T_p^{\text{CO}_2} = 546^\circ\text{C}$ при $\beta_i = 20^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$). Последующие эндотермические события связаны со скачками ионного тока SO_2 ($T_p^{\text{SO}_2} = 604$ и 819°C при $\beta_i = 5^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$, $T_p^{\text{SO}_2} = 632$ и 842°C при $\beta_i = 10^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$, $T_p^{\text{SO}_2} = 647$ и 855°C при $\beta_i = 20^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$). Методом МС выявлены также три слабых пика ионного тока воды, максимумы которых ($T_p^{\text{H}_2\text{O}}$) варьируются в диапазонах $120\text{--}125$, $290\text{--}310$ и $950\text{--}960^\circ\text{C}$.

Анализ результатов ВРФА, ДСК, ТГ и МС показывает, что нагрев ($\beta_i = 5\text{--}20^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$) медно-кобальтовой руды до 318°C сопровождается удалением в газовую фазу адсорбционной (капиллярной) и гигроскопической влаги, с которыми связаны первоначальная монотонная потеря массы ($\Delta m = 4\text{--}5\%$) и выделение в газовую фазу H_2O при $120\text{--}125$ и

$290\text{--}310^\circ\text{C}$. Основной период окисления медно-кобальтовой руды, связанный с выделением наибольшего ($-\Delta H = 1468\text{--}2052 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$) количества теплоты, начинается при 359°C , достигает кульминации при $420\text{--}468^\circ\text{C}$ и завершается к 570°C ; на него приходится до ~34% относительного суммарного снижения массы. В его границах могут протекать многочисленные взаимодействия минералов руды с газообразной атмосферой, описываемые уравнениями (12)–(32); часть реакций характеризуется высоким тепловым эффектом и предусматривает выделение большого количества SO_2 , способного взаимодействовать с O_2 по реакции (48). Появление CO_2 , интенсифицирующееся к $519\text{--}546^\circ\text{C}$, можно связать с окислительным разложением сидерита [85]:



Исходя из выявленного методом ТГ факта отсутствия увеличения массы, основное содержание этого периода можно связать с воспламенением и прямым окислением (горением) сульфидов с образованием оксидов [15]; формирование сульфатов при этом носит ограниченный характер, или они эффективно разрушаются сульфидными соединениями. Заключительный этап окисления руды включает два процесса, сопровождаемых слабыми эндотермическими эффектами ($\Delta H = 49\text{--}97$ и $51\text{--}113 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$, соответственно), снижением массы (до ~31 и ~21% отн.) и выделением SO_2 ; по всей вероятности, в этом случае имеет место термическое разложение остаточных сульфатов: железа – при $561\text{--}664^\circ\text{C}$ (реакции (34) и (35)) и меди – при $743\text{--}927^\circ\text{C}$ (реакции (39) и (40)). Этот вывод подтверждается данными [19, 31, 57, 86, 87]. При $950\text{--}960^\circ\text{C}$ выделяется часть кристаллизационной воды породообразующих силикатных минералов.

Таким образом, формальную кинетику окислительного обжига руды можно связать с совокупностью семи элементарных реакций: пяти экзотермических (при $398\text{--}445$, $394\text{--}488$, $440\text{--}498$, $433\text{--}549$ и $451\text{--}562^\circ\text{C}$), отвечающих

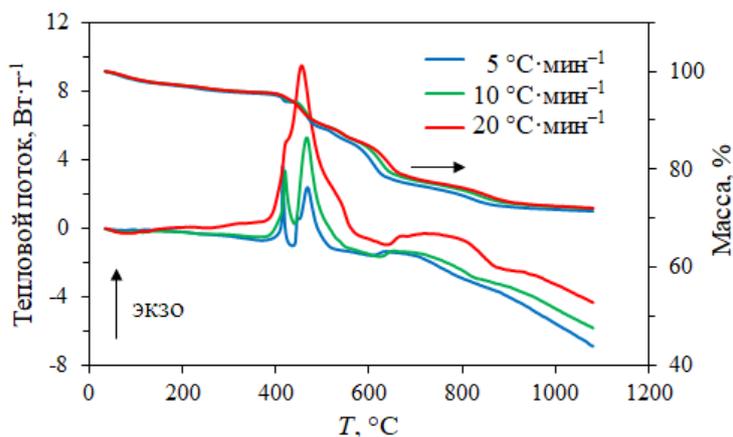


Рис. 3. Кривые термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии нагрева (30–1100°C, $\beta_i = 5, 10$ и $20^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$, динамическая воздушная атмосфера) медно-кобальтовой руды

Fig. 3. Thermogravimetry curves and differential scanning calorimetry curves of copper-cobalt ore heating ($\beta_i = 5, 10$, and $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, dynamic air atmosphere) in the air flow from 30 to 1100°C

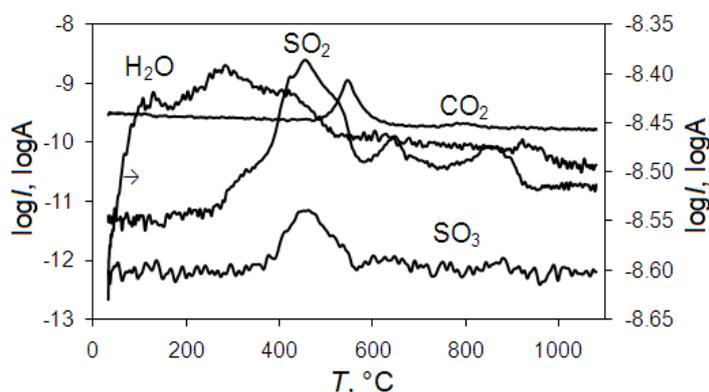


Рис. 4. Кривые масс-спектрометрии нагрева (30–1100°C, $\beta_i = 20^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$, динамическая воздушная атмосфера) медно-кобальтовой руды. Графики для $\beta_i = 5$ и $10^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ имеют аналогичный вид

Fig. 4. Mass spectrometry curves of copper-cobalt ore heating ($\beta_i = 20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, dynamic air atmosphere) in the air flow from 30 to 1100°C. Plots for $\beta_i = 5$ and $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ are analogical

интенсивному горению сульфидов железа, меди и цинка, и двух эндотермических (при 561–664 и 743–927°C), связанных с разложением остаточных сульфатов меди и железа. Сгруппированные одноименные пики ДСК, являющиеся их следами, показаны на рис. 6 и 7. Результаты кинетического анализа данных ДСК применительно к интервалам температур протекания указанных реакций представлены на рис. 8–10 и в табл. 3; инвариантные значения энергии активации (E) и предэкспоненциального множителя ($\log A_i$), определенные методом Киссинджера, составляют:

- 1) $E_1 = 455 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $\log A_1 = 32,5 \log(\text{с}^{-1})$;
- 2) $E_2 = 142 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $\log A_2 = 8,3 \log(\text{с}^{-1})$;
- 3) $E_3 = 220 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $\log A_3 = 13,7 \log(\text{с}^{-1})$;
- 4) $E_4 = 159 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $\log A_4 = 8,7 \log(\text{с}^{-1})$;

- 5) $E_5 = 124 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $\log A_5 = 5,9 \log(\text{с}^{-1})$;
- 6) $E_6 = 275 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $\log A_6 = 15,6 \log(\text{с}^{-1})$;
- 7) $E_7 = 154 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $\log A_7 = 4,4 \log(\text{с}^{-1})$.

Форма графиков функции $y_{ij}(\alpha_{ij})$ (рис. 9 и 10) для элементарных реакций окисления отвечает кинетической модели нуклеации и роста кристаллов Джонсона–Мела–Аврами–Ерофеева–Колмогорова (An) [78]. Инвариантные величины параметра Аврами (n_j) перечисленных реакций, рассчитанные методом Огиса–Беннетта, таким образом, равны 1,4, 1,1, 1,0, 1,1, 1,7, 1,7 и 4,0.

Уточненные инвариантные кинетические параметры (E_j^r , A_j^r , n_j^r) элементарных реакций несколько отличаются от первоначальных оценок:

- 1) $E_1^r = 459 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$,

$\log A_1 = 31,5 \log(\text{с}^{-1}), n_1 = 1,4;$
 2) $E_2 = 140 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1},$
 $\log A_2 = 8,6 \log(\text{с}^{-1}), n_2 = 1,1;$
 3) $E_3 = 220 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1},$
 $\log A_3 = 13,7 \log(\text{с}^{-1}), n_3 = 1,0;$
 4) $E_4 = 160 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1},$
 $\log A_4 = 8,1 \log(\text{с}^{-1}), n_4 = 1,1;$
 5) $E_5 = 155 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1},$

$\log A_5 = 5,9 \log(\text{с}^{-1}), n_5 = 1,7;$

6) $E_6 = 320 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1},$

$\log A_6 = 15,7 \log(\text{с}^{-1}), n_6 = 1,2;$

7) $E_7 = 149 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1},$

$\log A_7 = 4,2 \log(\text{с}^{-1}), n_7 = 1,2.$

Кинетические модели, полученные на основе этих параметров, имеют следующий вид:

$$\alpha_1 = 1 - \exp \left[-3,49 \cdot 10^{31} \exp \left(-\frac{459000}{RT} \right) \left(\frac{T-T_{oi1}}{\beta_i} \right)^{1,4} \right]; \quad (50)$$

$$\alpha_2 = 1 - \exp \left[-4,12 \cdot 10^8 \exp \left(-\frac{140000}{RT} \right) \left(\frac{T-T_{oi2}}{\beta_i} \right)^{1,1} \right]; \quad (51)$$

$$\alpha_3 = 1 - \exp \left[-4,74 \cdot 10^{13} \exp \left(-\frac{220000}{RT} \right) \left(\frac{T-T_{oi3}}{\beta_i} \right) \right]; \quad (52)$$

$$\alpha_4 = 1 - \exp \left[-1,20 \cdot 10^8 \exp \left(-\frac{160000}{RT} \right) \left(\frac{T-T_{oi4}}{\beta_i} \right)^{1,1} \right]; \quad (53)$$

$$\alpha_5 = 1 - \exp \left[-7,27 \cdot 10^5 \exp \left(-\frac{155000}{RT} \right) \left(\frac{T-T_{oi5}}{\beta_i} \right)^{1,7} \right]; \quad (54)$$

$$\alpha_6 = 1 - \exp \left[-4,90 \cdot 10^{15} \exp \left(-\frac{320000}{RT} \right) \left(\frac{T-T_{oi6}}{\beta_i} \right)^{1,2} \right]; \quad (55)$$

$$\alpha_7 = 1 - \exp \left[-1,41 \cdot 10^4 \exp \left(-\frac{149000}{RT} \right) \left(\frac{T-T_{oi7}}{\beta_i} \right)^{1,2} \right]; \quad (56)$$

$$\frac{d\alpha_1}{dt} = 4,89 \cdot 10^{31} \exp \left(-\frac{459000}{RT} \right) (1 - \alpha_1) [-\ln(1 - \alpha_1)]^{0,29}; \quad (57)$$

$$\frac{d\alpha_2}{dt} = 4,52 \cdot 10^8 \exp \left(-\frac{140000}{RT} \right) (1 - \alpha_2) [-\ln(1 - \alpha_2)]^{0,09}; \quad (58)$$

$$\frac{d\alpha_3}{dt} = 4,74 \cdot 10^{13} \exp \left(-\frac{220000}{RT} \right) (1 - \alpha_3); \quad (59)$$

$$\frac{d\alpha_4}{dt} = 1,32 \cdot 10^8 \exp \left(-\frac{160000}{RT} \right) (1 - \alpha_4) [-\ln(1 - \alpha_4)]^{0,09}; \quad (60)$$

$$\frac{d\alpha_5}{dt} = 1,24 \cdot 10^6 \exp \left(-\frac{155000}{RT} \right) (1 - \alpha_5) [-\ln(1 - \alpha_5)]^{0,41}; \quad (61)$$

$$\frac{d\alpha_6}{dt} = 5,88 \cdot 10^{15} \exp \left(-\frac{320000}{RT} \right) (1 - \alpha_6) [-\ln(1 - \alpha_6)]^{0,17}; \quad (62)$$

$$\frac{d\alpha_7}{dt} = 1,69 \cdot 10^4 \exp \left(-\frac{149000}{RT} \right) (1 - \alpha_7) [-\ln(1 - \alpha_7)]^{0,17}. \quad (63)$$

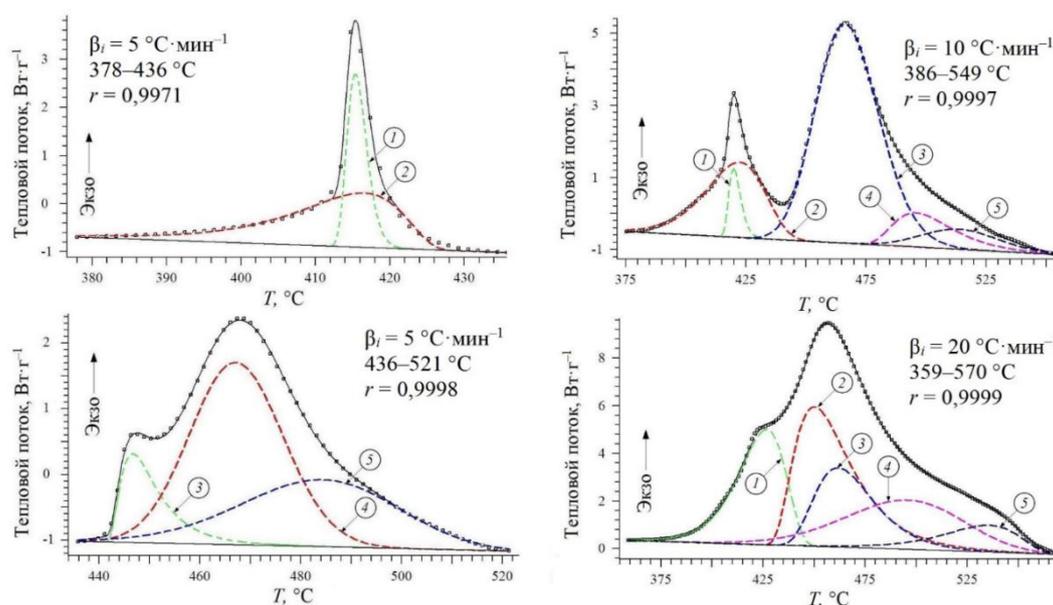


Рис. 5. Результаты разделения сложных экзотермических пиков на кривых дифференциальной сканирующей калориметрии нагрева (30–1100 °С, $\beta_i = 5, 10$ и $20^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$, динамическая воздушная атмосфера) медно-кобальтовой руды. Сплошные прямые – базовые линии, точки – экспериментальные данные дифференциальной сканирующей калориметрии, штриховые кривые – расчетные кривые дифференциальной сканирующей калориметрии для элементарных пиков, сплошные кривые – суммарные расчетные кривые дифференциальной сканирующей калориметрии. В выносах показаны номера элементарных пиков

Fig. 5. Separation results for complex exothermic peaks on the differential scanning calorimetry curves of copper-cobalt ore heating ($\beta_i = 5, 10$, and $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) in the air flow from 30 to 1100 °С. Solid straight lines are baselines, dots stand for experimental data of the differential scanning calorimetry, dashed curves are calculated curves of differential scanning calorimetry for elementary peaks; solid curves are summary calculated curves of differential scanning calorimetry. The numbers of elementary peaks are given in circles with arrows

Таблица 2. Параметры элементарных пиков (359–927 °С) на кривых дифференциальной сканирующей калориметрии нагрева (30–1100 °С, $\beta_i = 5, 10$ и $20^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$, динамическая воздушная атмосфера) медно-кобальтовой руды и значения n_{ij} , рассчитанные методом Огиса–Беннетта

Table 2. Parameters of the elementary peaks (359–927 °С) on the differential scanning calorimetry curves of copper-cobalt ore heating ($\beta_i = 5, 10$, and $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) in the air flow from 30 to 1100 °С, and n_{ij} values calculated by the Augis–Bennett method

Параметр	Значение						
	$\beta_i = 5^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$						
Пик	ЭП1	ЭП2	ЭП3	ЭП4	ЭП5	ЭП6	ЭП7
$T_{оij}, ^\circ\text{C}$	413	397	442	449	451	561	743
$T_{рij}, ^\circ\text{C}$	415	417	447	467	484	598	774
$T_{еij}, ^\circ\text{C}$	418	426	457	486	514	629	834
$\Delta T_{рij}, \text{K}$	3,1	16,3	12,6	23,8	14,0	32,2	43,5
n_{ij}	2,5	1,6	1,5	1,2	2,8	1,8	3,4
$\beta_i = 10^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$							
Пик	ЭП1	ЭП2	ЭП3	ЭП4	ЭП5	ЭП6	ЭП7
$T_{оij}, ^\circ\text{C}$	416	394	442	478	483	566	760
$T_{рij}, ^\circ\text{C}$	420	422	466	496	513	615	814
$T_{еij}, ^\circ\text{C}$	426	443	494	527	546	645	867
$\Delta T_{рij}, \text{K}$	5,7	28,7	30,8	27,9	37,1	38,3	33,6
n_{ij}	1,4	0,9	0,7	1,2	1,2	1,6	4,7
$\beta_i = 20^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$							
Пик	ЭП1	ЭП2	ЭП3	ЭП4	ЭП5	ЭП6	ЭП7
$T_{оij}, ^\circ\text{C}$	398	431	440	433	489	596	798
$T_{рij}, ^\circ\text{C}$	427	450	462	496	536	630	855
$T_{еij}, ^\circ\text{C}$	445	488	498	549	562	664	927
$\Delta T_{рij}, \text{K}$	26,8	31,9	33,9	38,1	42,4	31,4	42,5
n_{ij}	0,3	0,9	0,6	0,8	1,1	1,8	4,0

Верификация полученных моделей показала высокий ($r_{avj} = 0,8580-0,9984$) уровень корреляционной связи уточненных расчетных и экспериментальных данных (рис. 11 и 12 и табл. 3); следовательно, они с убедительной достоверностью описывают кинетические закономерности окисления исследуемой сульфидной медно-кобальтовой руды в заданных условиях.

По литературным данным эффективная энергия активации процессов, сопровождающих окисление (при нагреве на воздухе) сульфидов железа, меди и цинка, а также их природных и искусственных смесей различной крупности (от $-0,043$ до -12 мм), может составлять $7-463$ кДж·моль $^{-1}$ [11, 14, 19, 26, 27, 40, 41, 53, 60, 67, 69, 72, 82, 85]. При этом

оценки, полученные в настоящей работе ($E_j = 124-455$ кДж·моль $^{-1}$), не выходят за рамки этого интервала.

Результаты определения реакционной модели показывают, что лимитирующей стадией всех элементарных реакций окисления исследуемой руды являются нуклеация и рост кристаллов. Следует упомянуть примеры применения модели Авраами–Ерофеева для описания механизма окисления сульфидов, в частности халькопиритных и пиритных концентратов [41, 67, 88]. Полученные в настоящей работе значения параметра Авраами (n_j) находятся в диапазоне от 1 до 1,7, это позволяет сделать следующие выводы относительно деталей механизма и физико-геометрических особенностей процесса:

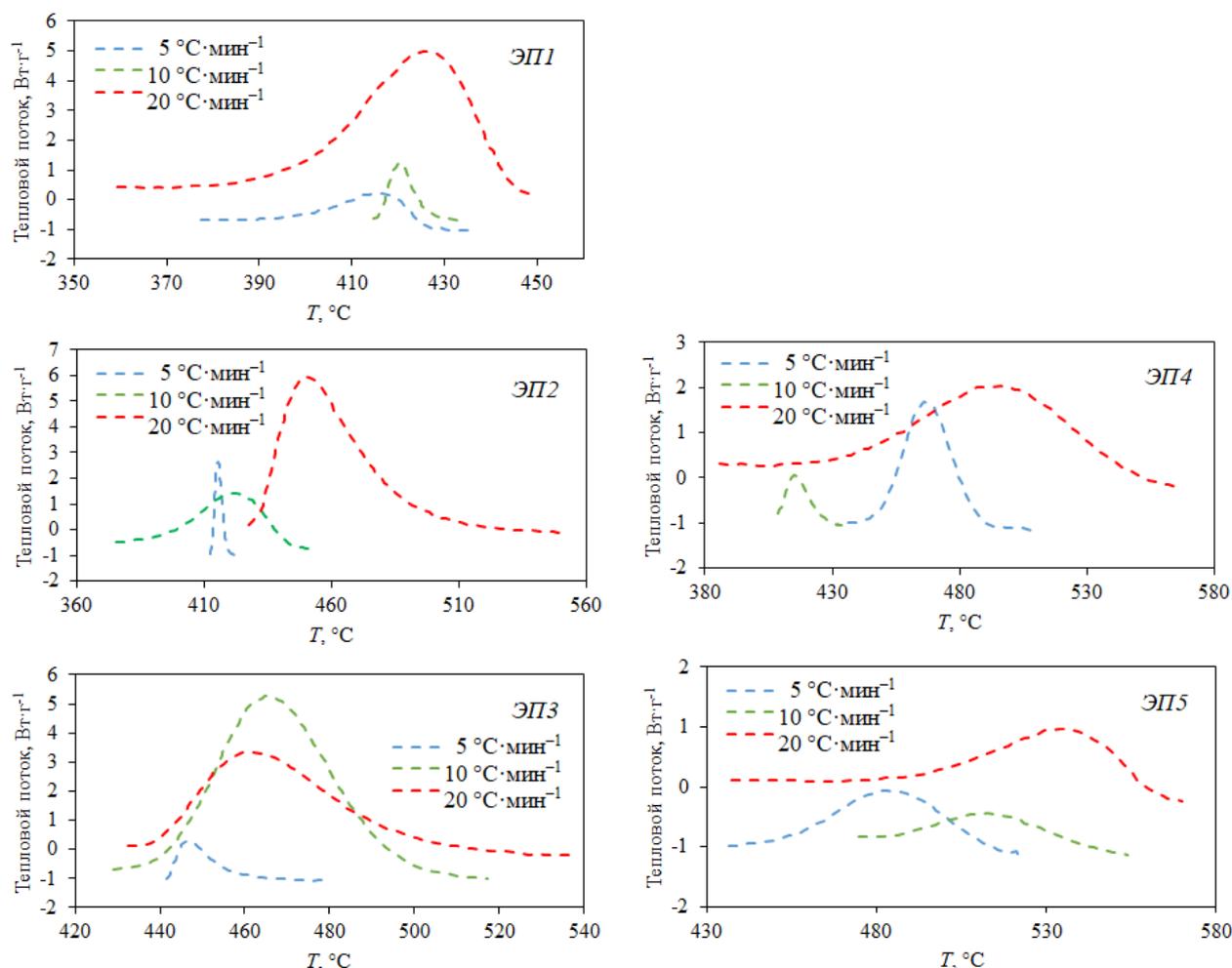


Рис. 6. Результаты группировки одноименных экзотермических элементарных пиков (359–570°C), полученных при разделении сложных пиков на кривой дифференциальной сканирующей калориметрии нагрева (30–1100°C, $\beta_i = 5, 10$ и $20^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$) медно-кобальтовой руды

Fig. 6. Results of grouping analogous elementary exothermic peaks (359–570°C) received under the complex peaks separation on the differential scanning calorimetry curve of copper-cobalt ore heating ($\beta_i = 5, 10$ and $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) in the air flow from 30 to 1100°C

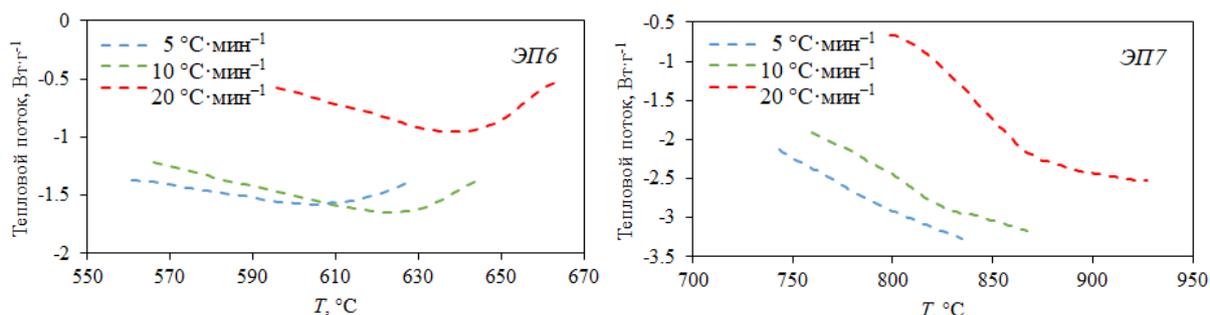


Рис. 7. Результаты группировки одноименных эндотермических элементарных пиков (561–927°C) на кривой дифференциальной сканирующей калориметрии нагрева (30–1100°C, $\beta_i = 5, 10$ и $20^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$) медно-кобальтовой руды

Fig. 7. Results of grouping analogous elementary endothermic peaks (561–927°C) on the differential scanning calorimetry curve of copper-cobalt ore heating ($\beta_i = 5, 10$, and $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) in the air flow from 30 to 1100°C

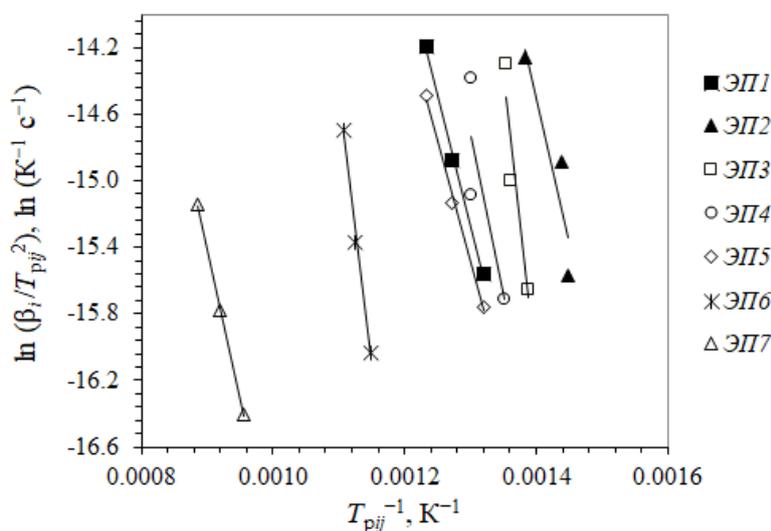


Рис. 8. Графики Киссинджера для элементарных пиков (359–927°C) на кривой дифференциальной сканирующей калориметрии нагрева (30–1100°C, $\beta_i = 5, 10$ и $20^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$) медно-кобальтовой руды. Точки – экспериментальные данные, линии – результаты аппроксимации ($R_1^2 = 0,9918$, $R_2^2 = 0,8472$, $R_3^2 = 0,5356$, $R_4^2 = 0,7178$, $R_5^2 = 0,9907$, $R_6^2 = 0,9954$, $R_7^2 = 0,9994$)

Fig. 8. Kissinger plots for elementary peaks (359–927°C) on the differential scanning calorimetry curve of copper-cobalt ore heating ($\beta_i = 5, 10$, and $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) in the air flow from 30 to 1100°C. Dots stand for experimental data, lines – for approximation results ($R_1^2 = 0.9918$, $R_2^2 = 0.8472$, $R_3^2 = 0.5356$, $R_4^2 = 0.7178$, $R_5^2 = 0.9907$, $R_6^2 = 0.9954$, $R_7^2 = 0.9994$)

1) кристаллизация продуктов элементарных реакций сопровождается увеличением числа зародышей;

2) зародыши новой фазы могут формироваться как на поверхности, так и в объеме частиц руды;

3) рост кристаллов имеет одномерный характер и контролируется химической реакцией на границе раздела фаз или диффузией реагентов [89–92].

В заключение следует отметить, что по сравнению с медными концентратами медно-кобальтовая руда представляет собой

материал, более сложный в технологическом отношении, а целью ее обжига является не только удаление в газовую фазу определенного количества серы, но и соответствующая трансформация (разложение, дегидратация) минералов пустой породы. Полученные кинетические модели позволяют предсказывать уровень завершенности процесса в зависимости от времени и температуры. Результаты работы в целом могут способствовать развитию теоретических представлений о физико-химических превращениях сульфидных руд и концентратов в ходе пирометаллургических

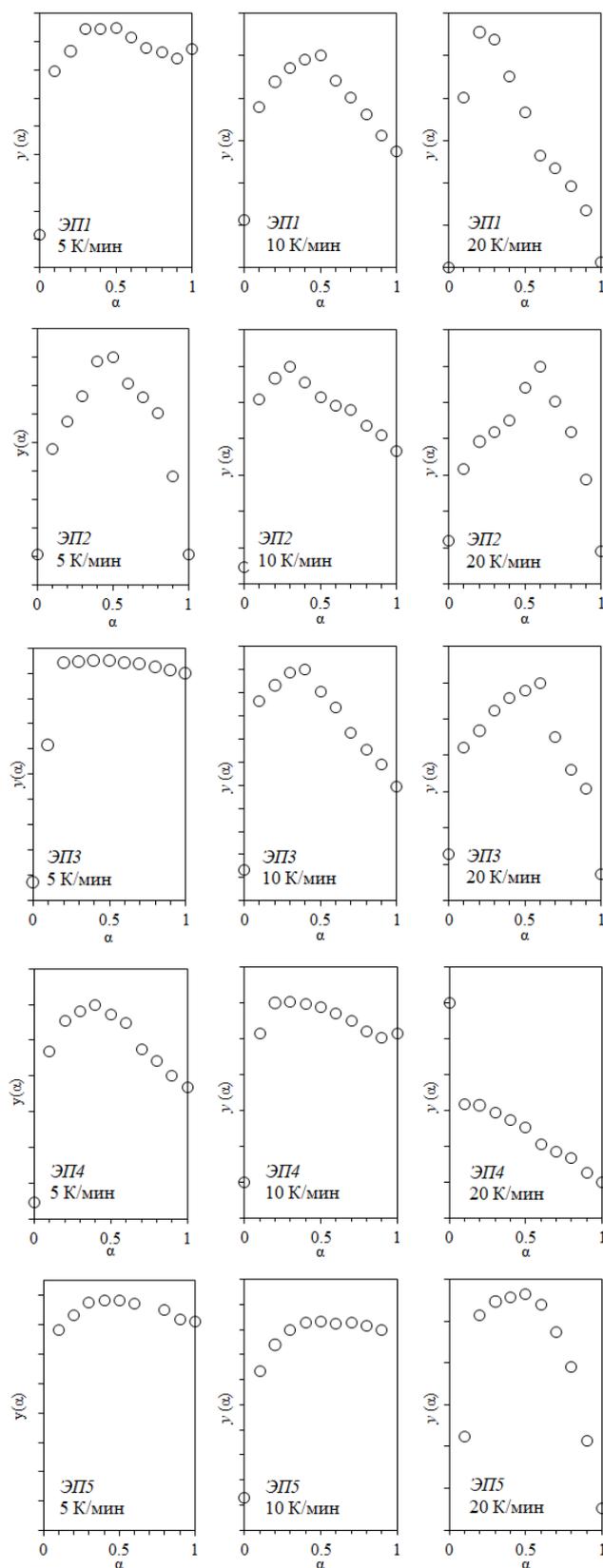


Рис. 9. Графики функции $y(\alpha)$ для экзотермических элементарных реакций окисления (359–570°C) медно-кобальтовой руды, построенные по данным дифференциальной сканирующей калориметрии
Fig. 9. Plots of the $y(\alpha)$ function for exothermic elementary oxidation reactions (359–570°C) of the copper-cobalt ore based on differential scanning calorimetry data

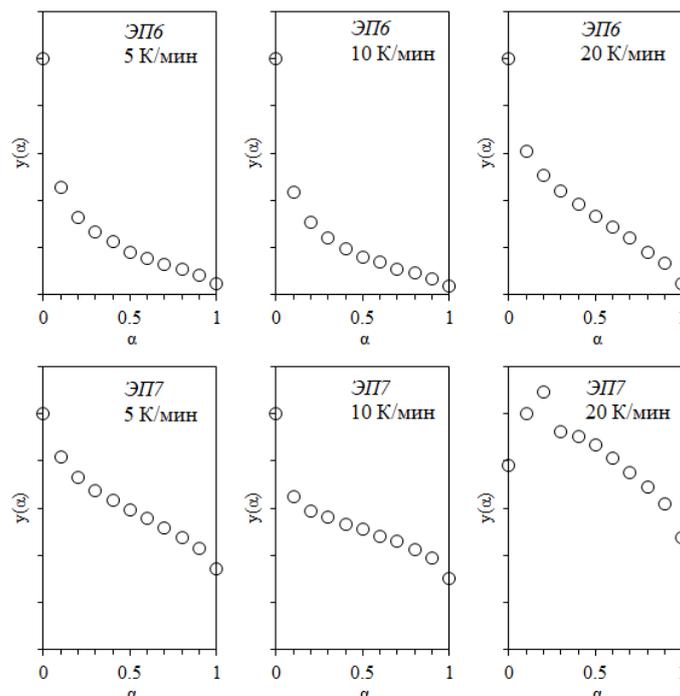


Рис. 10. Графики функции $y(\alpha)$ для эндотермических элементарных реакций окисления (561–927°C) медно-кобальтовой руды, построенные по данным дифференциальной сканирующей калориметрии
Fig. 10. Plots of the $y(\alpha)$ function for endothermic elementary oxidation reactions (561–927°C) of the copper-cobalt ore based on differential scanning calorimetry data

Таблица 3. Кинетические параметры элементарных реакций окисления (359–927°C) медно-кобальтовой руды, определенные по данным дифференциальной сканирующей калориметрии

Table 3. Kinetic parameters of elementary oxidation reactions (359–927°C) of the copper-cobalt ore, determined by the differential scanning calorimetry data

Элементарная реакция	Кинетический параметр						
	E_j , кДж·моль ⁻¹	E_j , кДж·моль ⁻¹	$\log A_j$, log(c ⁻¹)	$\log A_j$, log(c ⁻¹)	n_j	n_j^*	r_{avj}
1	455 ± 22	459	32,5	31,5	1,4	1,4	0,8615
2	142 ± 21	140	8,3	8,6	1,1	1,1	0,8580
3	220 ± 22	220	13,7	13,7	1,0	1,0	0,9464
4	159 ± 21	160	8,7	8,1	1,1	1,1	0,9527
5	124 ± 20	155	5,9	5,9	1,7	1,7	0,9928
6	275 ± 15	320	15,6	15,7	1,7	1,2	0,9984
7	154 ± 14	149	4,4	4,2	4,0	1,2	0,9689

Примечание. Номера элементарных реакций соответствует номерам элементарных пиков в табл. 2.

операций, а также могут быть использованы в практике окислительного обжига этих материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследованы вещественный состав и структура образца (размер частиц менее 0,1 мм) медно-кобальтовой руды. Основными рудными минералами являются пирит (FeS₂), халькопирит (CuFeS₂), сфалерит–вюрцит

(Zn_{1-x}Fe_xS) и лимонит (Fe₂O₃·nH₂O); нерудными – тремолит (Ca₂Mg₅H₂(SiO₃)₈), диоксид кремния (SiO₂), тальк (Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂), сидерит (FeCO₃) и кальцит (CaCO₃). Кобальт изоморфно входит в состав пирита. Руда обладает полнокристаллической порфирированной мелкозернистой структурой, для которой характерно тесное прораствание сульфидных и оксидных фаз, и имеет массивную (неупорядоченную) текстуру.

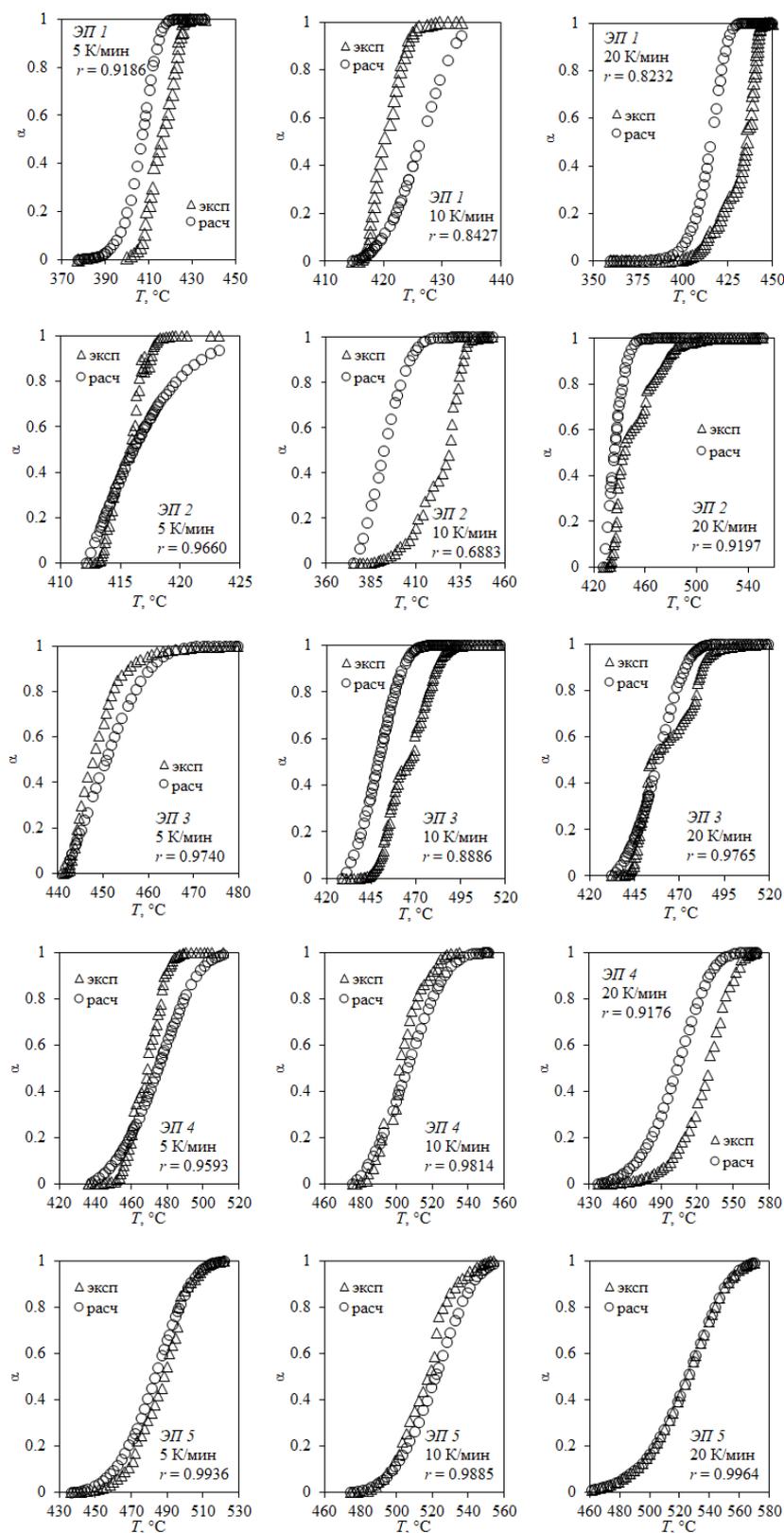


Рис. 11. Экспериментальные (кружки) и уточненные расчетные (треугольники) кинетические кривые α - T для экзотермических элементарных реакций окисления (359–570°C) медно-кобальтовой руды, построенные по данным дифференциальной сканирующей калориметрии

Fig. 11. Experimental (circles) and refined calculated (triangles) kinetic curves α - T for exothermic elementary oxidation reactions (359–570°C) of the copper-cobalt ore plotted on differential scanning calorimetry data

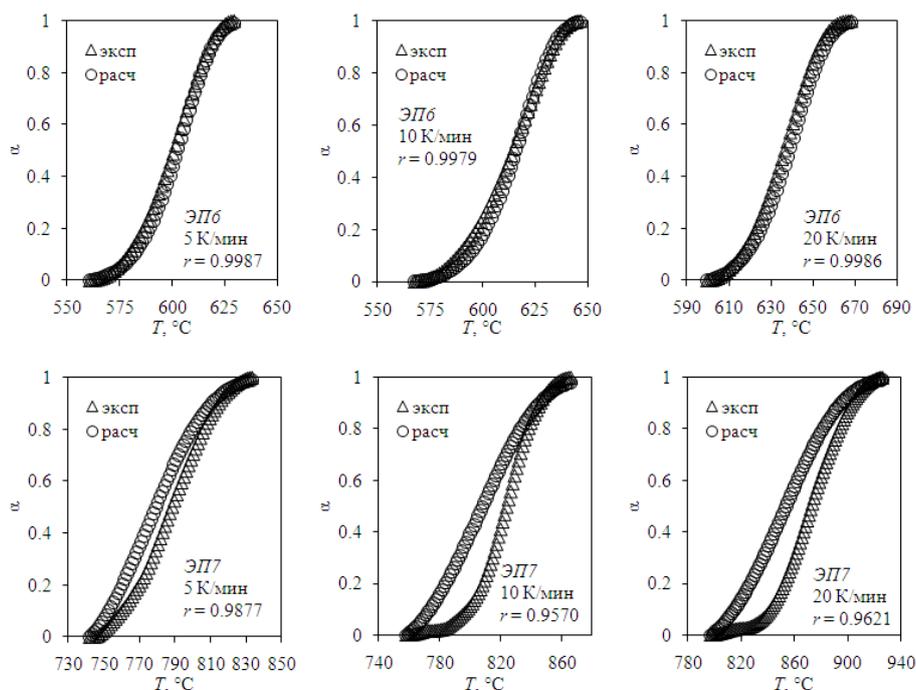


Рис. 12. Экспериментальные (кружки) и уточненные расчетные (треугольники) кинетические кривые α - T для эндотермических элементарных реакций окисления (561 – 927°C) медно-кобальтовой руды, построенные по данным дифференциальной сканирующей калориметрии

Fig. 12. Experimental (circles) and refined calculated (triangles) kinetic curves α - T for endothermic elementary oxidation reactions (561 – 927°C) of the copper-cobalt ore plotted on differential scanning calorimetry data

2. Установлен химизм окисления руды при нагреве на воздухе. Процесс сопровождается многочисленными взаимодействиями между кислородом, составляющими руду минералами и продуктами их разложения. Начало окисления (200°C) связано с образованием сульфата железа (II) ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$). При 300°C формируются гексагональный пирротин (Fe_9S_{10}), пуатвинит ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и сульфат меди (II) (CuSO_4), при 400°C – моноклинный пирротин (Fe_7S_8), кубанит (CuFe_2S_3), магнетит (Fe_3O_4) и гематит (Fe_2O_3), при 500°C – гексагональные модификации моносulfида железа ($\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$ и FeS), долерофанит ($\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$) и тенорит (CuO). Для 600°C характерно полное расходование сульфидов железа и меди с формированием гематита (Fe_2O_3) и магнетита (Fe_3O_4), сульфатов железа (II) и (III) и меди (II), а также появление вюстит ($\text{Fe}_{0,902}\text{O}$). При 700°C начинается интенсивное разложение сульфатов и гидратированных силикатов магния; продуктами окисления являются вюстит ($\text{Fe}_{0,902}\text{O}$), магнетит (Fe_3O_4) и гематит (Fe_2O_3), феррит меди (I) (CuFeO_2) и цинкит (ZnO).

Конечными продуктами глубокого обжига (800 – 900°C) являются гематит (Fe_2O_3), магнетит (Fe_3O_4), диопсид ($\text{Fe}_{0,015}\text{Mg}_{0,985}\text{SiO}_3$ и $\text{Fe}_{0,15}\text{Mg}_{1,82}\text{Si}_2\text{O}_6$), франклинит (ZnFe_2O_4), феррит меди (CuFe_5O_8), метасиликат цинка (ZnSiO_3), тенорит (CuO) и делафоссит (CuFeO_2).

3. Изучены кинетика и механизм окислительного обжига руды. Формально процесс можно представить совокупностью семи элементарных реакций: пяти экзотермических (при 398 – 445 , 394 – 488 , 440 – 498 , 433 – 549 и 451 – 562°C), отвечающих интенсивному горению сульфидов железа, меди и цинка, и двух эндотермических (при 561 – 664 и 743 – 927°C), связанных с разложением остаточных сульфатов меди и железа. Лимитирующей стадией всех элементарных реакций являются нуклеация и рост кристаллов, а их кинетические параметры имеют следующие значения:

- 1) $E_1 = 459 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$,
 $\log A_1 = 31,5 \log(\text{с}^{-1})$, $n_1 = 1,4$;
- 2) $E_2 = 140 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$,
 $\log A_2 = 8,6 \log(\text{с}^{-1})$, $n_2 = 1,1$;

- 3) $E_3 = 220 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$,
 $\log A_3 = 13,7 \log(\text{с}^{-1})$, $n_3 = 1,0$;
- 4) $E_4 = 160 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$,
 $\log A_4 = 8,1 \log(\text{с}^{-1})$, $n_4 = 1,1$;
- 5) $E_5 = 155 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$,
 $\log A_5 = 5,9 \log(\text{с}^{-1})$, $n_5 = 1,7$;
- 6) $E_6 = 320 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$,
 $\log A_6 = 15,7 \log(\text{с}^{-1})$, $n_6 = 1,2$;
- 7) $E_7 = 149 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$,
 $\log A_7 = 4,2 \log(\text{с}^{-1})$, $n_7 = 1,2$.

4. Установлены тип зародышеобразования, физико-геометрические особенности элементарных реакций окисления руды и детали механизма роста кристаллов. Кристаллизация продуктов элементарных реакций сопровождается увеличением числа зародышей;

зародыши новой фазы могут формироваться как на поверхности, так и в объеме частиц руды; при этом рост кристаллов имеет одномерный характер и контролируется химической реакцией на границе раздела фаз или диффузией реагентов.

5. Полученные кинетические модели позволяют предсказывать уровень завершенности процесса окисления руды в зависимости от времени и температуры. Результаты работы могут способствовать развитию теоретических представлений о физико-химических превращениях сульфидных руд и концентратов в ходе пирометаллургических операций, а также могут быть использованы в практике окислительного обжига этих материалов.

Список источников

1. Schlesinger M.E., King M.J., Sole K.C., Davenport W.G. Extractive metallurgy of copper. 5th Edition. Oxford: Elsevier, 2011.
2. Мелекесцева И.Ю., Масленников В.В., Масленникова С.П. Элементы-примеси в сульфидах Дергамышского кобальт-медноколчеданного месторождения, Южный Урал: форма нахождения и источники вещества // Литосфера. 2020. Т. 20. № 4. С. 499–516. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2020-20-4-499-516>.
3. Селиванов Е.Н., Гуляева Р.И., Клюшников А.М. Исследование структуры и фазового состава медно-кобальтовых сульфидных руд Дергамышского месторождения // Цветные металлы. 2016. № 3. С. 13–17. <https://doi.org/10.17580/tsm.2016.03.02>.
4. Нагаева С.П., Мезенцева О.П., Козорез М.В. Минералогические исследования медных кобальтсодержащих руд Дергамышского месторождения // Горный журнал. 2014. № 11. С. 31–34.
5. Cusano G., Gonzalo M.R., Farrell F., Remus R., Roudier S., Sancho L.D. Best available techniques (BAT) reference document for the main non-ferrous metals Industries. Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (integrated pollution prevention and control). Joint Research Centre, 2017. P. 902–910. <https://doi.org/10.2760/8224>.
6. Резник И.Д., Соболев С.И., Худяков В.М. Кобальт: в 2 т. Т. 1. М.: Машиностроение, 1995. 440 с.
7. Crundwell F.K., Moats M.S., Ramachandran V., Robinson T.G., Davenport W.G. Extractive metallurgy of nickel, cobalt and platinum-group metals. Oxford: Elsevier, 2011. 622 p.
8. Warner A.E.M., Diaz C.M., Dalvi A.D., Mackey P.J., Tarasov A.V., Jones R.T. World nonferrous smelter survey. Part IV: Nickel: Sulfide // JOM. 2007. Vol. 59. P. 58–72. <https://doi.org/10.1007/s11837-007-0056-x>.
9. Selivanov E.N., Klyushnikov A.M., Gulyaeva R.I. Use of quartz-containing materials as fluxes in copper smelting production // Metallurgist. 2017. Vol. 61. Iss. 1-2. P. 155–161. <https://doi.org/10.1007/s11015-017-0469-x>.
10. Selivanov E.N., Klyushnikov A.M., Gulyaeva R.I. Application of sulfide copper ores oxidizing roasting products as sulfidizing agent during melting nickel raw materials to matte // Metallurgist. 2019. Vol. 63. Iss. 7-8. P. 867–887. <https://doi.org/10.1007/s11015-019-00901-z>.
11. Klyushnikov A.M., Gulyaeva R.I., Selivanov E.N., Pikalov S.M. Kinetics and mechanism of oxidation for nickel-containing pyrrhotite tailings // International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. 2021. Vol. 28. Iss. 9. P. 1469–1477. <https://doi.org/10.1007/s12613-020-2109-x>.
12. Klyushnikov A., Gulyaeva R., Pikalov S. Cold crystallization kinetics of slag from the joint smelting of oxidized nickel and sulfide copper ores // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2022. Vol. 147. P. 12165–12176. <https://doi.org/10.1007/s10973-022-11429-x>.
13. Klyushnikov A.M. Modeling of exchange interactions in melts formed during joint smelting of oxidized nickel ores and pyrrhotite concentrates // Metallurgist. 2022. Vol. 66. Iss. 1-2. P. 190–199. <https://doi.org/10.1007/s11015-022-01314-1>.
14. Božinović K., Štrbac N., Mitovski A., Sokić M., Minić D., Marković B., Stojanović J. Thermal decomposition and kinetics of pentlandite-bearing ore oxidation in the air atmosphere // Metals. 2021. Vol. 11. Iss. 9. P. 1364. <https://doi.org/10.3390/met11091364>.
15. Смирнов В.И., Тихонов А.И. Обжиг медных руд и концентратов (теория и практика). М.: Metallurgia, 1956. 255 с.
16. Devia M., Wilkomirsky I., Parra R. Roasting kinetics of high-arsenic copper concentrates: a review // Mining, Metallurgy & Exploration. 2012. Vol. 29. Iss. 2. P. 121–128. <https://doi.org/10.1007/BF03402403>.
17. Dimitrov R., Boyanov B. Investigation of the oxidation of metal sulphides and sulphide concentrates // Thermochimica Acta. 1983. Vol. 64. Iss. 1-2. P. 27–37. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(83\)80125-7](https://doi.org/10.1016/0040-6031(83)80125-7).
18. Hua Yixin, Cai Chaojun, Cui Yan. Microwave-enhanced roasting of copper sulfide concentrate in the presence of CaCO₃ // Separation and Purification Technology. 2006. Vol. 50. Iss. 1. P. 22–29. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.11.003>.

19. Mitovski A., Strbac N., Mihajlovic I., Sokić M., Stojanović J. Thermodynamic and kinetic analysis of the polymetallic copper concentrate oxidation process // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2014. Vol. 118. P. 1277–1285. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-3838-8>.
20. Prasad S., Pandey B.D. Thermoanalytical studies on copper-iron sulphides // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 1999. Vol. 58. P. 625–637. <https://doi.org/10.1023/A:1010108729034>.
21. Prasad P.N., Lennartsson A., Samuelsson C. A mineralogical investigation of sintering in Cu-rich polymetallic concentrates during roasting in inert atmosphere // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2020. Vol. 51. P. 1446–1459. <https://doi.org/10.1007/s11663-020-01850-8>.
22. Shamsuddin M., Sohn H.Y. Constitutive topics in physical chemistry of high-temperature nonferrous metallurgy – a review: Part 1. Sulfide roasting and smelting // *JOM*. 2019. Vol. 71. No. 9. P. 3253–3265. <https://doi.org/10.1007/s11837-019-03620-7>.
23. Souza R., Queiroz C., Brant J., Brocchi E. Pyrometallurgical processing of a low copper content concentrate based on a thermodynamic assessment // *Minerals Engineering*. 2019. Vol. 130. P. 156–164. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.10.015>.
24. Wan Xingbang, Shi Junjie, Taskinen P., Jokilaakso A. Extraction of copper from copper-bearing materials by sulfation roasting with SO₂-O₂ gas // *JOM*. 2020. Vol. 72. No. 10. P. 3436–3446. <https://doi.org/10.1007/s11837-020-04300-7>.
25. Wilkomirsky I., Parra R., Parada F., Balladares E., Seguel E., Etcheverry J., Díaz R. Thermodynamic and kinetic mechanisms of bornite/chalcopyrite/magnetite formation during partial roasting of high-arsenic copper concentrates // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2020. Vol. 51. P. 1540–1551. <https://doi.org/10.1007/s11663-020-01870-4>.
26. Yang Fu-qiang, Wu Chao, Cui Yan, Lu Guang. Apparent activation energy for spontaneous combustion of sulfide concentrates in storage yard // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2011. Vol. 21. Iss. 2. P. 395–401. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)60727-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)60727-9).
27. Živcović Ž.D., Mitevska N., Savović V. Kinetics and mechanism of the chalcopyrite-pyrite concentrate oxidation process // *Thermochimica Acta*. 1996. Vol. 282-283. P. 121–130. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(96\)02883-3](https://doi.org/10.1016/0040-6031(96)02883-3).
28. Chen T.T., Dutrizac J.E. Mineralogical changes occurring during the fluid-bed roasting of zinc sulfide concentrates // *JOM*. 2004. Vol. 56. P. 46–51. <https://doi.org/10.1007/s11837-004-0235-y>.
29. Снурников А.П. Гидрометаллургия цинка. М.: Металлургия, 1981. 384 с.
30. Dunn J.G., Jayaweera S.A.A. Effect of heating rate on the TG curve during the oxidation of nickel sulphide concentrates // *Thermochimica Acta*. 1983. Vol. 61. Iss. 3. P. 313–317.
31. Yu Dawei, Utigard T.A. TG/DTA study on the oxidation of nickel concentrate // *Thermochimica Acta*. 2012. Vol. 533. P. 56–65. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.01.017>.
32. Thoumsin F.J., Coussement R. Fluid-bed roasting reactions of copper and cobalt sulfide concentrates // *JOM*. 1964. Vol. 16. P. 831–834. <https://doi.org/10.1007/BF03378299>.
33. Hu Guilin, Dam-Johansen Kim, Wedel S., Hansen J.P. Decomposition and oxidation of pyrite // *Progress in Energy and Combustion Science*. 2006. Vol. 32. Iss. 3. P. 295–314. <https://doi.org/10.1016/J.PECS.2005.11.004>.
34. Dunn J.G., Mackey L.C. The measurement of ignition temperatures and extents of reaction on iron and iron-nickel sulfides // *Journal of Thermal Analysis*. 1991. Vol. 37. P. 2143–2164. <https://doi.org/10.1007/BF01905584>.
35. Lukanov V.A., Shabalin V.I. Thermal dissociation of pyrite during processing of pyrite-containing raw materials // *Canadian Metallurgical Quarterly*. 1994. Vol. 33. Iss. 3. P. 169–174. <http://dx.doi.org/10.1179/cmqr.1994.33.3.169>.
36. Dunn J.G. The oxidation of sulphide minerals // *Thermochimica Acta*. 1997. Vol. 300. Iss. 1-2. P. 127–139. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(96\)03132-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(96)03132-2).
37. Eneroth E., Koch C.B. Crystallite size of haematite from thermal oxidation of pyrite and marcasite – effects of grain size and iron disulphide polymorph // *Minerals Engineering*. 2003. Vol. 16. Iss. 11. P. 1257–1267. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2003.07.004>.
38. Ferrow E.A., Mannerstrand M., Sjöberg B. Reaction kinetics and oxidation mechanisms of the conversion of pyrite to ferrous sulphate: a Mössbauer spectroscopy study // *Hyperfine Interactions*. 2005. Vol. 163. P. 109–119. <https://doi.org/10.1007/s10751-005-9200-6>.
39. Aylmore M.G., Lincoln F.J. Mechanochemical milling-induced reactions between gases and sulfide minerals. I. Reactions of SO₂ with arsenopyrite, pyrrhotite and pyrite // *Journal of Alloys and Compounds*. 2000. Vol. 309. Iss. 1-2. P. 61–74. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)00916-6](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)00916-6).
40. Vázquez M., Moreno-Ventas I., Raposo I., Palma A., Díaz M.J. Kinetic of pyrite thermal degradation under oxidative environment // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2020. Vol. 141. P. 1157–1163. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-09098-4>.
41. Ruan Shufeng, Wang Chengyan, Jie Xiaowu, Yin Fei, Zhang Yonglu, Yao Zhichao, et al. Kinetics of pyrite multi-step thermal decomposition in refractory gold sulphide concentrates // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2022. Vol. 147. P. 3689–3702. <https://doi.org/10.1007/s10973-021-10761-y>.
42. Wang Luyi, Fan B.W., He Y.T., Li P., Yin D.Q., Hu Y.H. Characteristics of minerals and their associations of transformation processes in pyrite at elevated temperatures: an X-ray diffraction study // *Ironmaking Steelmaking*. 2014. Vol. 41. Iss. 2. P. 147–152. <https://doi.org/10.1179/1743281213Y.0000000113>.
43. Xu Hongwu, Guo Xiaofeng, Seaman L.A., Harrison A.J., Obrey S.J., Page K. Thermal desulfurization of pyrite: an in situ high-T neutron diffraction and DTA-TGA study // *Journal of Materials Research*. 2019. Vol. 34. P. 3243–3253. <https://doi.org/10.1557/jmr.2019.185>.
44. Zhang Yan, Li Qian, Liu Xiaoliang, Xu Bin, Yang Yongbin, Jiang Tao. A thermodynamic analysis on the roasting of pyrite // *Minerals*. 2019. Vol. 9. Iss. 4. P. 220. <https://doi.org/10.3390/min9040220>.
45. Jorgensen F.R.A., Moyle F.J. Phases formed during the thermal analysis of pyrite in air // *Journal of Thermal Analysis*. 1982. Vol. 25. P. 473–485. <https://doi.org/10.1007/BF01912973>.
46. Aracena A., Jerez Ó., Ortíz R., Morales J. Pyrite oxidation kinetics in an oxygen-nitrogen atmosphere at temperatures from 400 to 500°C // *Canadian Metallurgical*

- Quarterly. 2016. Vol. 55. Iss. 2. P. 195–201. <http://doi.org/10.1080/00084433.2015.1126904>.
47. Reimers G.W., Hjelmstad K.E. Analysis of the oxidation of chalcopyrite, chalcocite, galena, pyrrhotite, marcasite, and arsenopyrite // Department of the Interior, Bureau of Mines. Report of investigations 9118 (United States. Bureau of Mines). Pittsburgh, 1987.
48. Malek T.J., Chaki S.H., Deshpande M.P. Structural, morphological, optical, thermal and magnetic study of mackinawite FeS nanoparticles synthesized by wet chemical reduction technique // *Physica B: Condensed Matter*. 2018. Vol. 546. P. 59–66. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.07.024>.
49. Asaki Z., Matsutomo T., Tanabe T., Condo Y. Oxidation of dense iron sulfide // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 1983. Vol. 14. P. 109–116. <https://doi.org/10.1007/BF02670877>.
50. Kennedy T., Sturman B.T. The oxidation of iron (II) sulfide // *Journal of Thermal Analysis*. 1975. Vol. 8. P. 329–337. <https://doi.org/10.1007/BF01904010>.
51. Asaki Z., Condo Y. Oxidation kinetics of iron sulfide in the form of dense plate, pellet and single particle // *Journal of Thermal Analysis*. 1989. Vol. 35. P. 1751–1759. <https://doi.org/10.1007/BF01911664>.
52. Coombs P.G., Munir Z.A. The mechanism of oxidation of ferrous sulfide (FeS) powders in the range of 648 to 923 K // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 1989. Vol. 20. P. 661–670. <https://doi.org/10.1007/BF02655922>.
53. Gulyaeva R.I., Selivanov E.N., Vershinin A.D. Nonisothermal oxidation of pyrrhotines // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2003. Vol. 4. P. 299–304.
54. Alksnis A., Li B., Elliott R., Barati M. Kinetics of oxidation of pyrrhotite // *The Minerals, Metals & Materials Series* / eds. B. Davis. Cham: Springer, 2018. P. 403–413. https://doi.org/10.1007/978-3-319-95022-8_32.
55. Habashi F., Dugdale R. The action of sulfur trioxide on chalcopyrite // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 1973. Vol. 4. P. 1553–1556. <https://doi.org/10.1007/BF02668007>.
56. Leung L.S. The overall kinetics of roasting of chalcopyrite // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 1975. Vol. 6. P. 341–343. <https://doi.org/10.1007/BF02913578>.
57. Aneesuddin M., Char P.N., Hussain M.R., Saxena E.R. Studies on thermal oxidation of chalcopyrite from Chitradurga, Karnataka State, India // *Journal of Thermal Analysis*. 1983. Vol. 26. P. 205–215. <https://doi.org/10.1007/BF01913204>.
58. Chaubal P.C., Sohn H.Y. Intrinsic kinetics of the oxidation of chalcopyrite particles under isothermal and nonisothermal conditions // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 1986. Vol. 17. P. 51–60. <https://doi.org/10.1007/BF02670818>.
59. Cocić M.B., Logar M.M., Cocić S.Lj., Dević S.S., Manasijević D.M. Transformation of chalcopyrite in the roasting process of copper concentrate in fluidized bed reactor // *JOM*. 2011. Vol. 63. P. 55–59. <https://doi.org/10.1007/s11837-011-0078-2>.
60. Živcović Z., Štrbač N., Živcović D., Velinovski V., Mihajlović I. Kinetic study and mechanism of chalcocite and covellite oxidation process // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2005. Vol. 79. P. 715–720. <https://doi.org/10.1007/s10973-005-0601-1>.
61. Ramakrishna Rao V.V.V.N.S., Abraham K.P. Kinetics of oxidation of copper sulfide // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 1971. Vol. 2. P. 2463–2470. <https://doi.org/10.1007/BF02814883>.
62. Dunn J.G., Ginting A.R., O'Connor B. A thermoanalytical study of the oxidation of chalcocite // *Journal of Thermal Analysis*. 1994. Vol. 41. P. 671–686. <https://doi.org/10.1007/BF02549341>.
63. Benlyamani M., Ajersch F. Agglomeration of particles during roasting of zinc sulfide concentrates // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 1986. Vol. 17. P. 647–656. <https://doi.org/10.1007/BF02657127>.
64. Dimitrov R., Bonev I. Mechanism of zinc sulphide oxidation // *Thermochimica Acta*. 1986. Vol. 106. P. 9–25. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(86\)85111-5](https://doi.org/10.1016/0040-6031(86)85111-5).
65. Dimitrov R.I., Boyanov B.S. Oxidation of metal sulphides and determination of characteristic temperatures by DTA and TG // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2000. Vol. 61. P. 181–189. <https://doi.org/10.1023/A:1010181112713>.
66. Graydon J.W., Kirk D.W. A Microscopic study of the transformation of sphalerite particles during the roasting of zinc concentrate // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 1988. Vol. 19. P. 141–146. <https://doi.org/10.1007/BF02666500>.
67. Gulyaeva R.I., Selivanov E.N., Pikalov S.M. Mechanism and kinetics of the thermal oxidation of natural sphalerite // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2018. Vol. 3. P. 221–227. <https://doi.org/10.1134/S0036029518030047>.
68. Natesan K., Philbrook W.O. Oxidation kinetic studies of zinc sulfide in a fluidized bed reactor // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 1970. Vol. 1. P. 1353–1360. <https://doi.org/10.1007/BF02900254>.
69. Marzoughi O., Halali M., Moradkhani D., Pickle C.A. Kinetics of roasting of a sphalerite concentrate // *The Minerals, Metals & Materials Series* / eds. B. Davis. Extraction 2018. The Minerals, Metals & Materials Series. Cham: Springer, 2018. P. 559–571. https://doi.org/10.1007/978-3-319-95022-8_44.
70. Asaki Z., Nitta M., Tanabe T., Condo Y. Oxidation of cobalt sulfide // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 1986. Vol. 17. P. 367–373. <https://doi.org/10.1007/BF02655084>.
71. Boyanov B.S. Differential thermal study of the interactions between sulphates, oxides and ferrites // *Thermochimica Acta*. 1997. Vol. 302. Iss. 1-2. P. 109–115. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(97\)00199-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(97)00199-8).
72. Tsukada H., Asaki Z., Tanabe T., Kondo Y. Oxidation of mixed copper-iron sulfide // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 1981. Vol. 12. P. 603–609. <https://doi.org/10.1007/BF02654333>.
73. Arkhangelsky I.V., Dunaev A.V., Makarenko I.V., Tikhonov N.A., Belyaev S.S., Tarasov A.V. Non-isothermal kinetic methods. Workbook and laboratory manual. 2013. [Электронный ресурс]. URL: <http://edition-open-access.de/media/textbooks/1/Textbooks1.pdf> (23.08.2022).
74. Chung Frank H. A new X-ray diffraction method for quantitative multicomponent analysis // *Advances in X-Ray Analysis*. 1973. Vol. 17. P. 106–115. <https://doi.org/10.1154/S0376030800005231>.
75. Hubbard C.R., Evans E.H., Smith D.K. The reference intensity ratio, I/I_c , for computer simulated powder patterns

// Journal of Applied Crystallography. 1976. Vol. 9. P. 169–174. <https://doi.org/10.1107/S0021889876010807>.

76. Altomare A., Corriero N., Cuocci C., Falcicchio A., Moliterni A., Rizzi R. QUALX2.0: a qualitative phase analysis software using the freely available database POW_COD // Journal of Applied Crystallography. 2015. Vol. 48. P. 598–603. <https://doi.org/10.1107/S1600576715002319>.

77. Arshad M.A., Maaroufi A.K. Recent advances in kinetics and mechanisms of condensed phase processes: a mini-review // Reviews on Advanced Materials Science. 2017. Vol. 51. P. 177–187.

78. Vyazovkin S., Burnham A.K., Criado J.M., Perez-Maqueda L.A., Popescu C., Sbirrazzuoli N. ICTAC kinetics committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data // Thermochimica Acta. 2011. Vol. 520. Iss. 1-2. P. 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.034>.

79. Henderson D.W. Thermal analysis of non-isothermal crystallization kinetics in glass forming liquids // Journal of Non-Crystalline Solids. 1979. Vol. 30. Iss. 3. P. 301–315. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(79\)90169-8](https://doi.org/10.1016/0022-3093(79)90169-8).

80. Kissinger H.E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis // Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology. 1956. Vol. 57. Iss. 4. P. 217–221.

81. Augis J.A., Bennett J.E. Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the Kissinger method // Journal of Thermal Analysis. 1978. Vol. 13. P. 283–292. <https://doi.org/10.1007/BF01912301>.

82. Pelovski Y.G., Petkova V. Mechanism and kinetics of inorganic sulphates decomposition // Journal of Thermal Analysis. 1997. Vol. 49. P. 1227–1441. <https://doi.org/10.1007/BF01983679>.

83. Хорошавин А.Г. Форстерит $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$. М.: Тепло-техника, 2004. 368 с.

84. Yamaguchi T., Shiraiishi T. Kinetic studies of eutectoid

decomposition of CuFe_5O_8 // Journal of the American Ceramic Society. 1971. Vol. 54. P. 556–558. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1971.tb12206.x>.

85. Luo Yan-hong, Zhu De-qing, Pan Jian, Zhou Xianlin. Thermal decomposition behaviour and kinetics of Xinjiang siderite ore // Mineral Processing and Extractive Metallurgy. 2016. Vol. 125. Iss. 1. P. 17–25. <https://doi.org/10.1080/03719553.2015.1118213>.

86. Petkova V., Pelovski Y.G. Comparative DSC study on thermal decomposition of iron sulphates // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2008. Vol. 93. P. 847–852. <https://doi.org/10.1007/S10973-008-9302-X>.

87. Petkova V., Pelovski Y.G., Paneva D., Mitov I. Influence of gas media on the thermal decomposition of second valence iron sulphates // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2011. Vol. 105. P. 793–803. <https://doi.org/10.1007/S10973-010-1242-6>.

88. Choi Kyungsob, Kim Sookyoung, Kim Minseuk, Park Hyunsik. Oxidation behavior of copper concentrate, gold concentrate, and their mixtures between 1173 K (900°C) and 1373 K (1100°C) // Metallurgical and Materials Transactions B. 2019. Vol. 50. P. 1300–1308. <https://doi.org/10.1007/s11663-019-01575-3>.

89. Matusita K., Sakka S. Kinetic study of crystallization of glass by differential thermal analysis – criterion on application of Kissinger plot // Journal of Non-Crystalline Solids. 1980. Vol. 38-39. Part 2. P. 741–746. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(80\)90525-6](https://doi.org/10.1016/0022-3093(80)90525-6).

90. Donald I.W. Crystallization kinetics of a lithium zinc silicate glass studied by DTA and DSC // Journal of Non-Crystalline Solids. 2004. Vol. 345-346. P. 120–126. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.007>.

91. Šesták J. Thermophysical properties of solids: their measurements and theoretical thermal analysis. Prague: Academia, 1984. 440 p.

92. Bamford C.H., Tipper C.F.H. Reactions in the solid state. Amsterdam: Elsevier, 1980. 340 p.

References

- Schlesinger M.E., King M.J., Sole K.C., Davenport W.G. Extractive metallurgy of copper. 5th Edition. Oxford: Elsevier; 2011.
- Melekestseva I.Yu., Maslennikov V.V., Maslennikova S.P. Trace-elements in sulfides of the Dergamysh cobalt-bearing massive sulfide deposit, the Southern Urals: mode of occurrence and matter sources. *Litosfera = Lithosphere*. (Russ.). 2020;20(4):499-516. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2020-20-4-499-516>
- Selivanov E.N., Gulyaeva R.I., Klyushnikov A.M. Study of structure and phase composition of copper-cobalt sulfide ores of Dergamyshskoe deposit *Tsvetnye Metally*. 2016;3:13-17. <https://doi.org/10.17580/tsm.2016.03.02>.
- Nagaeva S.P., Mezentseva O.P., Kozorez M.V. Mineralogical researches of copper cobalt-containing ores of Dergamysh deposit. *Gornyi Zhurnal = Mining Journal*. 2014;11:31-34. (Russ.).
- Cusano G., Gonzalo M.R., Farrell F., Remus R., Roudier S., Sancho L.D. Best available techniques (BAT) reference document for the main non-ferrous metals Industries. Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (integrated pollution prevention and control). Joint Research Centre; 2017, p. 902-910. <https://doi.org/10.2760/8224>.
- Reznik I.D., Sobol S.I., Khudyakov V.M. *Cobalt*. Vol. 1. Moscow: Mashinostroyeniye; 1995, 440 p. (In Russ.).
- Crundwell F.K., Moats M.S., Ramachandran V., Robinson T.G., Dawenport W.G. *Extractive metallurgy of nickel, cobalt and platinum-group metals*. Oxford: Elsevier; 2011, 622 p.
- Warner A.E.M., Diaz C.M., Dalvi A.D., Mackey P.J., Tarasov A.V., Jones R.T. World nonferrous smelter survey. Part IV: Nickel: Sulfide. *JOM*. 2007;59:58-72. <https://doi.org/10.1007/s11837-007-0056-x>.
- Selivanov E.N., Klyushnikov A.M., Gulyaeva R.I. Use of quartz-containing materials as fluxes in copper smelting production. *Metallurgist*. 2017;61(1-2):155-161. <https://doi.org/10.1007/s11015-017-0469-x>.
- Selivanov E.N., Klyushnikov A.M., Gulyaeva R.I. Application of sulfide copper ores oxidizing roasting products as sulfidizing agent during melting nickel raw materials to matte. *Metallurgist*. 2019;63(7-8):867-887. <https://doi.org/10.1007/s11015-019-00901-z>.

11. Klyushnikov A.M., Gulyaeva R.I., Selivanov E.N., Pikalov S.M. Kinetics and mechanism of oxidation for nickel-containing pyrrhotite tailings. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. 2021;28(9):1469-1477. <https://doi.org/10.1007/s12613-020-2109-x>.
12. Klyushnikov A., Gulyaeva R., Pikalov S. Cold crystallization kinetics of slag from the joint smelting of oxidized nickel and sulfide copper ores. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2022;147:12165–12176. <https://doi.org/10.1007/s10973-022-11429-x>.
13. Klyushnikov A.M. Modeling of exchange interactions in melts formed during joint smelting of oxidized nickel ores and pyrrhotite concentrates. *Metallurgist*. 2022;66(1-2):190-199. <https://doi.org/10.1007/s11015-022-01314-1>.
14. Božinović K., Štrbac N., Mitovski A., Sokić M., Minić D., Marković B., Stojanović J. Thermal decomposition and kinetics of pentlandite-bearing ore oxidation in the air atmosphere. *Metals*. 2021;11(9):1364. <https://doi.org/10.3390/met11091364>.
15. Smirnov V.I., Tikhonov A.I. *Theory and practice of copper ores and concentrates roasting*. Moscow: Metallurgiya; 1956, 255 p. (In Russ.).
16. Devia M., Wilkomirsky I., Parra R. Roasting kinetics of high-arsenic copper concentrates: a review. *Mining, Metallurgy & Exploration*. 2012;29(2):121-128. <https://doi.org/10.1007/BF03402403>.
17. Dimitrov R., Boyanov B. Investigation of the oxidation of metal sulphides and sulphide concentrates. *Thermochemica Acta*. 1983;64(1-2):27-37. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(83\)80125-7](https://doi.org/10.1016/0040-6031(83)80125-7).
18. Hua Yixin, Cai Chaojun, Cui Yan. Microwave-enhanced roasting of copper sulfide concentrate in the presence of CaCO₃. *Separation and Purification Technology*. 2006;50(1):22-29. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.11.003>.
19. Mitovski A., Strbac N., Mihajlovic I., Sokić M., Stojanović J. Thermodynamic and kinetic analysis of the polymetallic copper concentrate oxidation process. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2014;118:1277-1285. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-3838-8>.
20. Prasad S., Pandey B.D. Thermoanalytical studies on copper-iron sulphides. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 1999;58:625-637. <https://doi.org/10.1023/A:1010108729034>.
21. Prasad P.N., Lennartsson A., Samuelsson C. A mineralogical investigation of sintering in Cu-rich polymetallic concentrates during roasting in inert atmosphere. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2020;51:1446-1459. <https://doi.org/10.1007/s11663-020-01850-8>.
22. Shamsuddin M., Sohn H.Y. Shamsuddin M., Sohn H.Y. Constitutive topics in physical chemistry of high-temperature nonferrous metallurgy – a review: Part 1. Sulfide roasting and smelting. *JOM*. 2019;71(9):3253-3265. <https://doi.org/10.1007/s11837-019-03620-7>.
23. Souza R., Queiroz C., Brant J., Brocchi E. Pyrometallurgical processing of a low copper content concentrate based on a thermodynamic assessment. *Minerals Engineering*. 2019;130:156-164. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.10.015>.
24. Wan Xingbang, Shi Junjie, Taskinen P., Jokilaakso A. Extraction of copper from copper-bearing materials by sulfation roasting with SO₂-O₂ gas. *JOM*. 2020;72(10):3436-3446. <https://doi.org/10.1007/s11837-020-04300-7>.
25. Wilkomirsky I., Parra R., Parada F., Balladares E., Seque E., Etcheverry J., Díaz R. Thermodynamic and kinetic mechanisms of bornite/chalcocopyrite/magnetite formation during partial roasting of high-arsenic copper concentrates. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2020;51:1540-1551. <https://doi.org/10.1007/s11663-020-01870-4>.
26. Yang Fu-qiang, Wu Chao, Cui Yan, Lu Guang. Apparent activation energy for spontaneous combustion of sulfide concentrates in storage yard. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2011;21(2):395-401. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)60727-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)60727-9).
27. Živcović Z., Mitevska N., Savović V. Kinetics and mechanism of the chalcocopyrite-pyrite concentrate oxidation process. *Thermochemica Acta*. 1996;282-283:121-130. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(96\)02883-3](https://doi.org/10.1016/0040-6031(96)02883-3).
28. Chen T.T., Dutrizac J.E. Mineralogical changes occurring during the fluid-bed roasting of zinc sulfide concentrates. *JOM*. 2004;56:46-51. <https://doi.org/10.1007/s11837-004-0235-y>.
29. Snurnikov A.P. *Hydrometallurgy of zinc*. Moscow: Metallurgiya; 1981, 384 p. (In Russ.).
30. Dunn J.G., Jayaweera S.A.A. Effect of heating rate on the TG curve during the oxidation of nickel sulphide concentrates. *Thermochemica Acta*. 1983;61(3):313-317.
31. Yu Dawei., Utigard T.A. TG/DTA Study on the oxidation of nickel concentrate. *Thermochemica Acta*. 2012;533:56-65. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.01.017>.
32. Thoumsin F.J., Coussement R. Fluid-bed roasting reactions of copper and cobalt sulfide concentrates. *JOM*. 1964;16:831-834. <https://doi.org/10.1007/BF03378299>.
33. Hu Guilin, Dam-Johansen Kim, Wedel S., Hansen J.P. Decomposition and oxidation of pyrite. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2006;32(3):295-314. <https://doi.org/10.1016/J.PECS.2005.11.004>.
34. Dunn J.G., Mackey L.C. The measurement of ignition temperatures and extents of reaction on iron and iron-nickel sulfides. *Journal of Thermal Analysis*. 1991;37:2143-2164. <https://doi.org/10.1007/BF01905584>.
35. Luganov V.A., Shabalin V.I. Thermal dissociation of pyrite during processing of pyrite-containing raw materials. *Canadian Metallurgical Quarterly*. 1994;33(3):169-174. <http://dx.doi.org/10.1179/cm.1994.33.3.169>.
36. Dunn J.G. The oxidation of sulphide minerals. *Thermochemica Acta*. 1997;300(1-2):127-139. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(96\)03132-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(96)03132-2).
37. Eneroth E., Koch C.B. Crystallite size of hematite from thermal oxidation of pyrite and marcasite – effects of grain size and iron disulphide polymorph. *Minerals Engineering*. 2003;16(11):1257-1267. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2003.07.004>.
38. Ferrow E.A., Mannerstrand M., Sjöberg B. Reaction kinetics and oxidation mechanisms of the conversion of pyrite to ferrous sulphate: a Mössbauer spectroscopy study. *Hyperfine Interactions*. 2005;163:109-119. <https://doi.org/10.1007/s10751-005-9200-6>.
39. Aylmore M.G., Lincoln F.J. Mechanochemical milling-induced reactions between gases and sulfide minerals. I. Reactions of SO₂ with arsenopyrite, pyrrhotite and pyrite. *Journal of Alloys and Compounds*. 2000;309(1-2):61-74. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)00916-6](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)00916-6).
40. Vázquez M., Moreno-Ventas I., Raposo I., Palma A.,

- Díaz M.J. Kinetic of pyrite thermal degradation under oxidative environment. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2020;141:1157-1163. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-09098-4>.
41. Ruan Shufeng, Wang Chengyan, Jie Xiaowu, Yin Fei, Zhang Yonglu, Yao Zhichao, et al. Kinetics of pyrite multi-step thermal decomposition in refractory gold sulphide concentrates. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2022;147:3689-3702. <https://doi.org/10.1007/s10973-021-10761-y>.
42. Wang Luyi, Fan B.W., He Y.T., Li P., Yin D.Q., Hu Y.H. Characteristics of minerals and their associations of transformation processes in pyrite at elevated temperatures: an X-ray diffraction study. *Ironmaking Steelmaking*. 2014;41(2):147-152. <https://doi.org/10.1179/1743281213Y.0000000113>.
43. Xu Hongwu, Guo Xiaofeng, Seaman L.A., Harrison A.J., Obrey S.J., Page K. Thermal desulfurization of pyrite: An in situ high-T neutron diffraction and DTA-TGA study. *Journal of Materials Research*. 2019;34:3243-3253. <https://doi.org/10.1557/jmr.2019.185>.
44. Zhang Yan, Li Qian, Liu Xiaoliang, Xu Bin, Yang Yongbin, Jiang Tao. A thermodynamic analysis on the roasting of pyrite. *Minerals*. 2019;9(4):220. <https://doi.org/10.3390/min9040220>.
45. Jorgensen F.R.A., Moyle F.J. Phases formed during the thermal analysis of pyrite in air. *Journal of Thermal Analysis*. 1982;25:473-485. <https://doi.org/10.1007/BF01912973>.
46. Aracena Á., Jerez Ó., Ortíz R., Morales J. Pyrite oxidation kinetics in an oxygen-nitrogen atmosphere at temperatures from 400 to 500°C. *Canadian Metallurgical Quarterly*. 2016;55(2):195-201. <http://doi.org/10.1080/00084433.2015.1126904>.
47. Reimers G.W., Hjelmsstad K.E. Analysis of the oxidation of chalcopryrite, chalcocite, galena, pyrrhotite, marcasite and arsenopyrite. In: *Department of the Interior, Bureau of Mines. Report of investigations 9118 (United States. Bureau of Mines)*. Pittsburgh; 1987.
48. Malek T.J., Chaki S.H., Deshpande M.P. Structural, morphological, optical, thermal and magnetic study of mackinawite FeS nanoparticles synthesized by wet chemical reduction technique. *Physica B: Condensed Matter*. 2018;546:59-66. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.07.024>.
49. Asaki Z., Matsutomo T., Tanabe T., Condo Y. Oxidation of dense iron sulfide. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 1983;14:109-116. <https://doi.org/10.1007/BF02670877>.
50. Kennedy T, Sturman B.T. The Oxidation of iron (II) sulfide. *Journal of Thermal Analysis*. 1975;8:329-337. <https://doi.org/10.1007/BF01904010>.
51. Asaki Z., Condo Y. Oxidation kinetics of iron sulfide in the form of dense plate, pellet and single particle. *Journal of Thermal Analysis*. 1989;35:1751-1759. <https://doi.org/10.1007/BF01911664>.
52. Coombs P.G., Munir Z.A. The mechanism of oxidation of ferrous sulfide (FeS) powders in the range of 648 to 923K. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 1989;20:661-670. <https://doi.org/10.1007/BF02655922>.
53. Gulyaeva R.I., Selivanov E.N., Vershinin A.D. Nonisothermal oxidation of pyrrhotines. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2003;4:299-304.
54. Alksnis A., Li B., Elliott R., Barati M. Kinetics of oxidation of pyrrhotite. In: Davis B. (eds.). *The Minerals, Metals & Materials Series*. Cham: Springer; 2018, p. 403-413. https://doi.org/10.1007/978-3-319-95022-8_32.
55. Habashi F., Dugdale R. The action of sulfur trioxide on chalcopryrite. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 1973;4:1553-1556. <https://doi.org/10.1007/BF02668007>.
56. Leung L.S. The overall kinetics of roasting of chalcopryrite. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 1975;6:341-343. <https://doi.org/10.1007/BF02913578>.
57. Aneesuddin M., Char P.N., Hussain M.R., Saxena E.R. Studies on thermal oxidation of chalcopryrite from Chitradurga, Karnataka State, India. *Journal of Thermal Analysis*. 1983;26:205-215. <https://doi.org/10.1007/BF01913204>.
58. Chaubal P.C., Sohn H.Y. Intrinsic kinetics of the oxidation of chalcopryrite particles under isothermal and nonisothermal conditions. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 1986;17:51-60. <https://doi.org/10.1007/BF02670818>.
59. Cocić M.B., Logar M.M., Cocić S.Lj., Dević S.S., Manasijević D.M. Transformation of chalcopryrite in the roasting process of copper concentrate in fluidized bed reactor. *JOM*. 2011;63:55-59. <https://doi.org/10.1007/s11837-011-0078-2>.
60. Živcović Ž., Štrbač N., Živcović D., Velinovski V., Mihajlović I. Kinetic study and mechanism of chalcocite and covellite oxidation process. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2005; 79:715-720. <https://doi.org/10.1007/s10973-005-0601-1>.
61. Ramakrishna Rao V.V.V.N.S., Abraham K.P. Kinetics of oxidation of copper sulfide. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 1971; 2:2463-2470. <https://doi.org/10.1007/BF02814883>.
62. Dunn J.G., Ginting A.R., O'Connor B. A thermoanalytical study of the oxidation of chalcocite. *Journal of Thermal Analysis*. 1994;41:671-686. <https://doi.org/10.1007/BF02549341>.
63. Benlyamani M., Ajersch F. Agglomeration of particles during roasting of zinc sulfide concentrates. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 1986;17:647-656. <https://doi.org/10.1007/BF02657127>.
64. Dimitrov R., Bonev I. Mechanism of zinc sulphide oxidation. *Thermochimica Acta*. 1986;106:9-25. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(86\)85111-5](https://doi.org/10.1016/0040-6031(86)85111-5).
65. Dimitrov R.I., Boyanov B.S. Oxidation of metal sulphides and determination of characteristic temperatures by DTA and TG. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2000;61:181-189. <https://doi.org/10.1023/A:1010181112713>.
66. Graydon J.W., Kirk D.W. A microscopic study of the transformation of sphalerite particles during the roasting of zinc concentrate. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 1988;19:141-146. <https://doi.org/10.1007/BF02666500>.
67. Gulyaeva R.I., Selivanov E.N., Pikalov S.M. Mechanism and kinetics of the thermal oxidation of natural sphalerite. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2018;3:221-227. <https://doi.org/10.1134/S0036029518030047>.
68. Natesan K., Philbrook W.O. Oxidation kinetic studies of zinc sulfide in a fluidized bed reactor. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 1970;1:1353-1360. <https://doi.org/10.1007/BF02900254>.

69. Marzoughi O., Halali M., Moradkhani D., Pickle C.A. Kinetics of roasting of a sphalerite concentrate. In: Davis B. (eds.). *The Minerals, Metals & Materials Series*. Cham: Springer; 2018, p. 559-571. https://doi.org/10.1007/978-3-319-95022-8_44.
70. Asaki Z., Nitta M., Tanabe T., Condo Y. Oxidation of cobalt sulfide. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 1986;17:367-373. <https://doi.org/10.1007/BF02655084>.
71. Boyanov B.S. Differential thermal study of the interactions between sulphates, oxides and ferrites. *Thermochimica Acta*. 1997;302(1-2):109-115. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(97\)00199-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(97)00199-8).
72. Tsukada H., Asaki Z., Tanabe T., Kondo Y. Oxidation of mixed copper-iron sulfide. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 1981;12:603-609. <https://doi.org/10.1007/BF02654333>.
73. Arkhangelsky I.V., Dunaev A.V., Makarenko I.V., Tikhonov N.A., Belyaev S.S., Tarasov A.V. Non-isothermal kinetic methods. Workbook and laboratory manual. 2013. <http://edition-open-access.de/media/textbooks/1/Textbooks1.pdf>. (Accessed 23 August 2022).
74. Chung Frank H. A new X-ray diffraction method for quantitative multicomponent analysis. *Advances in X-Ray Analysis*. 1973;17:106-115. <https://doi.org/10.1154/S0376030800005231>.
75. Hubbard C.R., Evans E.H., Smith D.K. The reference intensity ratio, I/I_c , for computer simulated powder patterns. *Journal of Applied Crystallography*. 1976;9:169-174. <https://doi.org/10.1107/S0021889876010807>.
76. Altomare A., Corriero N., Cuocci C., Falcicchio A., Moliterni A., Rizzi R. QUALX2.0: a qualitative phase analysis software using the freely available database POW_COD. *Journal of Applied Crystallography*. 2015;48:598-603. <https://doi.org/10.1107/S1600576715002319>.
77. Arshad M.A., Maaroufi A.K. Recent advances in kinetics and mechanisms of condensed phase processes: a mini-review. *Reviews on Advanced Materials Science*. 2017;51:177-187.
78. Vyazovkin S., Burnham A.K., Criado J.M., Perez-Maqueda L.A., Popescu C., Sbirrazzuoli N. ICTAC kinetics committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochimica Acta*. 2011;520(1-2):1-19. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.034>.
79. Henderson D.W. Thermal analysis of non-isothermal crystallization kinetics in glass forming liquids. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1979;30(3):301-315. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(79\)90169-8](https://doi.org/10.1016/0022-3093(79)90169-8).
80. Kissinger H.E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*. 1956;57:217-221.
81. Augis J.A., Bennett J.E. Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the Kissinger method. *Journal of Thermal Analysis*. 1978;13:283-292. <https://doi.org/10.1007/BF01912301>.
82. Pelovski Y.G., Petkova V. Mechanism and kinetics of inorganic sulphates decomposition. *Journal of Thermal Analysis*. 1997;49:1227-1241. <https://doi.org/10.1007/BF01983679>.
83. Horoshavin A.G. *2MgO·SiO₂ forsterite*. Moscow: Teplotekhnika; 2004, 368 p. (In Russ.).
84. Yamaguchi T., Shiraiishi T. Kinetic studies of eutectoid decomposition of CuFe₅O₈. *Journal of the American Ceramic Society*. 1971;54:556-558. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1971.tb12206.x>.
85. Luo Yan-hong, Zhu De-qing, Pan Jian, Zhou Xianlin. Thermal decomposition behaviour and kinetics of Xinjiang siderite ore. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*. 2016;125(1):17-25. <https://doi.org/10.1080/03719553.2015.1118213>.
86. Petkova V., Pelovski Y.G. Comparative DSC study on thermal decomposition of iron sulphates. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2008;93:847-852. <https://doi.org/10.1007/S10973-008-9302-X>.
87. Petkova V., Pelovski Y.G., Paneva D., Mitov I. Influence of gas media on the thermal decomposition of second valence iron sulphates. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2011;105:793-803. <https://doi.org/10.1007/S10973-010-1242-6>.
88. Choi Kyungsob, Kim Sookyung, Kim Minseuk, Park Hyunsik. Oxidation behavior of copper concentrate, gold concentrate, and their mixtures between 1173 K (900°C) and 1373 K (1100°C). *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2019;50:1300-1308. <https://doi.org/10.1007/s11663-019-01575-3>.
89. Matusita K., Sakka S. Kinetic study of crystallization of glass by differential thermal analysis – criterion on application of Kissinger plot. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1980;38-39(2):741-746. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(80\)90525-6](https://doi.org/10.1016/0022-3093(80)90525-6).
90. Donald I.W. Crystallization kinetics of a lithium zinc silicate glass studied by DTA and DSC. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2004;345-346:120-126. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2004.08.007>.
91. Šesták J. *Thermophysical properties of solids: their measurements and theoretical thermal analysis*. Prague: Academia; 1984, 440 p.
92. Bamford C.H., Tipper C.F.H. *Reactions in the solid state*. Amsterdam: Elsevier; 1980, 340 p.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Клюшников Александр Михайлович,
к.т.н.,
старший научный сотрудник лаборатории
пиromеталлургии цветных металлов,
Институт металлургии УрО РАН,
620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101, Россия
✉ amk8@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-8239-3757>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Alexander M. Klyushnikov,
Cand. Sci. (Eng.),
Senior Researcher of the Laboratory of Non-ferrous
Metals Pyrometallurgy,
Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS,
101, Amundsen St., Yekaterinburg 620016, Russia
✉ amk8@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-8239-3757>

Гуляева Роза Иосифовна,

к.х.н.,
старший научный сотрудник лаборатории
пирометаллургии цветных металлов,
Институт металлургии УрО РАН,
620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101, Россия
gulroza@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-2860-0377>

Пикалов Сергей Михайлович,

научный сотрудник лаборатории пирометаллургии
цветных металлов,
Институт металлургии УрО РАН,
620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101, Россия
s.pikalov@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-6292-0468>

Мальцев Геннадий Иванович,

д.т.н., старший научный сотрудник,
старший научный сотрудник лаборатории
пирометаллургии цветных металлов,
Институт металлургии УрО РАН,
620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101, Россия
maltsewg@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0002-0750-0070>

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Информация о статье

Статья поступила в редакцию 10.01.2023; одобрена после рецензирования 15.02.2023; принята к публикации 23.03.2023.

Roza I. Gulyaeva,

Cand. Sci. (Chem.),
Senior Researcher of the Laboratory of Non-ferrous
Metals Pyrometallurgy,
Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS,
101, Amundsen St., Yekaterinburg 620016, Russia
gulroza@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-2860-0377>

Sergey M. Pikalov,

Researcher of the Laboratory of Non-ferrous Metals
Pyrometallurgy,
Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS,
101, Amundsen St., Yekaterinburg 620016, Russia
s.pikalov@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-6292-0468>

Gennady I. Maltsev,

Dr. Sci. (Eng.), Senior Researcher,
Senior Researcher of the Laboratory of Non-ferrous
Metals Pyrometallurgy,
Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS,
101, Amundsen St., Yekaterinburg 620016, Russia
maltsewg@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0002-0750-0070>

Contribution of the authors

The authors contributed equally to this article.

Conflict of interests

The authors declare no conflict of interests.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

Information about the article

The article was submitted 10.01.2023; approved after reviewing 15.02.2023; accepted for publication 23.03.2023.