

ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СИСТЕМЕ «ОКИСЛЕННАЯ МЕДНАЯ РУДА–СЕРА»

© 2017 г. **А.К. Серикбаева, К.Ж. Жумашев, Ф.А. Бердикулова, Ш.К. Акильбекова**

Каспийский государственный университет технологий и инжиниринга
им. Ш. Есенова (КГУТИ), г. Актау, Респ. Казахстан

Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева (ХМИ), г. Караганда, Респ. Казахстан
Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан
(НЦ КПМС РК), г. Алматы, Респ. Казахстан

Казахский национальный исследовательский технический университет
им. К.И. Сатпаева (КазННТУ), г. Алматы, Респ. Казахстан

Статья поступила в редакцию 04.10.16 г., доработана 19.07.17 г., подписана в печать 20.07.17 г.

Объектами исследования служили окисленная медная руда Жезказганского месторождения и техническая сера – отход нефтепромышленности. Для выявления возможности сульфидирования окисленных медных руд с серой изучена система «окисленная медная руда–сера». Ввиду истощения сульфидных медных минералов в производство вовлекается окисленная медная руда. Для повышения эффективности извлечения меди из данного вида сырья многие исследования направлены на проведение сульфидирования окисленных медных минералов. Немаловажно изучение процесса сульфидирования окисленных медных руд с технической серой – отходом нефтепромышленности. Термодинамическая оценка реакции сульфидирования оксидов металлов с использованием сероводорода, серы или других серосодержащих соединений вызывает интерес в плане подготовки металлургического сырья к обогащению. Применение технической серы одновременно решает проблемы нефтепромышленности. Система «окисленная медная руда–сера» была исследована с помощью термического и рентгенодифрактометрического анализов. Термический анализ выполнен на дериватографе Q-1000/D системы F. Paulik, J. Paulik и L. Erdely фирмы MOM (Венгрия). В связи с особенностью свойств серы (низкие температуры плавления и кипения), включенной в состав шихты (невысокая температура взаимодействия), прогревание ряда образцов ограничивалось пределами 20–650 °С. Режим нагревания – динамический, эталонное вещество – прокаленный Al_2O_3 , навеска образца – 100 мг. Установлено, что взаимодействие серы с окисленными минералами меди в условиях неизотермического нагрева реакционной смеси происходит в интервале температур 160–350 °С и реакция сульфидирования сопровождается выделением тепла и сернистого ангидрида. Результаты рентгенодифрактометрического анализа продуктов после термического взаимодействия подтверждают образование сульфида меди.

Ключевые слова: сера, сульфидирование, термогравиметрия, окисленная медная руда, сульфидизатор, дериватограмма, рентгенодифрактометрический анализ.

Серикбаева А.К. – канд. техн. наук, зав. кафедрой экологии и химических технологий КГУТИ (130003, Респ. Казахстан, Мангистауская обл., г. Актау, 32 микрорайон). E-mail: akm_rgp@mail.ru.

Жумашев К.Ж. – докт. техн. наук, зав. лабораторией физико-химии комплексного использования конденсированных отходов ХМИ (470032, Респ. Казахстан, г. Караганда, ул. Ермакова, 63). E-mail: innovaciya_zh@mail.ru.

Бердикулова Ф.А. – канд. техн. наук, вед. науч. сотр. отдела НИОКР НЦ КПМС РК (050036, Респ. Казахстан, г. Алматы, ул. Жандосова, 67). E-mail: pheruzab@mail.ru.

Акильбекова Ш.К. – канд. техн. наук., лектор кафедры металлургии и обогащения полезных ископаемых КазННТУ (050013, Респ. Казахстан, г. Алматы, ул. Сатпаева, 22а). E-mail: cadikova74@mail.ru.

Для цитирования: Серикбаева А.К., Жумашев К.Ж., Бердикулова Ф.А., Акильбекова Ш.К. Изучение фазовых превращений в системе «окисленная медная руда–сера» // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 5. С. 34–41. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-5-34-41.

Serikbayeva A.K., Zhumashev K.Zh., Berdikulova F.A., Akilbekova Sh.K.

Study of phase transformations in oxidized copper ore – sulfur system

The object of the study was oxidized copper ore of the Zhezkazgan deposit and technical sulfur, oil industry waste. The oxidized copper ore – sulfur system was studied to explore the possibility of sulfidation of oxidized copper ores with sulfur. Oxidized copper ore is involved in production in view of depleted sulfide copper minerals. Many studies focuses on the sulfidation of oxidized copper minerals in order to improve the efficiency of copper extraction from this type of feed. It is also important to study the sulfidation of oxidized

copper ores with technical sulfur as an oil industry waste. The thermodynamic evaluation of metal oxides sulfidation using hydrogen sulfide, sulfur or other sulfur-containing compounds is of interest in terms of preparing metallurgical raw materials for enrichment. The use of technical sulfur also solves the oil industry problems. Thermal and X-ray diffraction analyzes were used to study the oxidized copper ore – sulfur system. Thermal analysis was performed on the Q-1000/D derivatograph (F. Paulik, J. Paulik and L. Erdey system) manufactured by MOM, Hungary. Due to the peculiar thermal behavior of sulfur (low melting and boiling points) included in the charge composition (low interaction temperature) the heating temperature of a number of samples was limited to 20–650 °C. Heating was performed in a dynamic mode with calcined Al₂O₃ as a reference substance and a test charge of 100 mg. It was found that sulfur reacts with oxidized copper minerals at the non-isothermal heating of the reaction mixture in the temperature range 160–350 °C, and the sulfidation reaction is accompanied by the release of heat and sulfur dioxide. The results of X-ray diffraction analysis of products after thermal interaction confirm the copper sulfide formation.

Keywords: sulfur, sulfidation, thermogravimetric analysis, oxidized copper ore, sulfidizer, thermogram, X-ray diffraction analysis.

Serikbayeva A.K. – Cand. Sci. (Tech.), head of the Department «Ecology and chemical technology», Caspian State University of Technologies and Engineering n.a. Sh. Esenov (130003, Republic of Kazakhstan, Mangystan region, Aktau, 32 microdistrict). E-mail: akm_rgp@mail.ru.

Zhumashev K.Zh. – Dr. Sci. (Tech.), prof., head of Laboratory of physics and chemistry of complex use of condensed waste, Chemical and Metallurgical Institute n.a. J. Abishev (470032, Republic of Kazakhstan, Karaganda, Yermekova str., 63). E-mail: innovaciya_zh@mail.ru.

Berdikulova F.A. – Cand. Sci. (Tech.), leading researcher, National Center for Complex Processing of Mineral Raw Materials of the Republic of Kazakhstan (050036, Republic of Kazakhstan, Almaty, Zhandosov str., 67). E-mail: pheruza_b@mail.ru.

Akilbekova Sh.K. – Cand. Sci. (Tech.), lecturer of Department of metallurgy and mineral processing, Kazakh National Research Technical University n.a. K.I. Satpayev (050013, Republic of Kazakhstan, Almaty, Satpayev str., 22a). E-mail: cadikova74@mail.ru.

Citation: Serikbayeva A.K., Zhumashev K.Zh., Berdikulova F.A., Akilbekova Sh.K. Izuchenie fazovykh prevrashchenii v sisteme «okislennaya mednaya ruda – sera». *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2017. No. 5. P. 34–41.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-5-34-41.

Введение

Смешанная окисленная медная руда Жезказганского месторождения представлена оксидами, сульфатами и карбонатами [1]. Из полезных компонентов в ней присутствуют медь (в количестве 0,96 %), серебро (10 г/т) и редкие металлы. Содержащиеся в руде цинк, свинец, золото, селен, теллур, молибден и рений встречаются в виде собственных минералов или же в качестве изоморфных примесей в халькопирите, пирите и молибдените [2].

Существует множество способов переработки таких руд — самыми распространенными являются прямая классическая схема флотации, схема Мостовича, сорбционно-флотационная технология, сегрегационный обжиг, кучное выщелачивание, биотехнология, экстракционно-флотационная схема [3–5].

В качестве альтернативного метода переработки окисленных медных руд, в плане обеспечения комплексности извлечения тяжелых цветных металлов при обогащении, может быть рассмотрена предварительная сульфидизация элементной серой. Термодинамическая оценка реакции сульфидирования оксидов металлов с использованием сероводорода, серы или других серосодержащих соединений [6–13] вызывает интерес в плане подготовки металлургического сырья к обогащению.

Наибольшее распространение процесс сульфидирования получил в производстве никеля [6], где при шахтной плавке окисленных никелевых руд никель отделяется от пустой породы переводом его в относительно богатые штейны (содержание Ni — до 22 %). Расход сульфидизаторов, в качестве которых применяются гипс (CaSO₄·2H₂O) и пирит (FeS₂), составляет 57 % от массы шихты. Также при обогащении руд для подготовки окисленных минералов перед флотацией проводят обработку с сульфидом натрия. Замена сложных и дорогих сульфидизаторов элементной серой имеет преимущество с точки зрения сокращения материального потока и расхода восстановителя — углерода, используемого для получения сульфидов из сульфатов, а также снижения температуры взаимодействия. Кроме того, имеется большой хранимый запас технической серы в нефтепромышленности, что связано с определенными проблемами утилизации и охраны окружающей среды.

Известны работы по сульфидированию оксида и арсенатов свинца серой [7, 8]. Автором [9] приведены результаты сульфидирования свинцовой пыли серой, причем процесс рекомендован для получения мышьяка в нетоксичной сульфидной форме. По мнению авторов указанных работ, то-

Таблица 1
Фазовый анализ меди
в рудах месторождения Бозшаколь

Cu, %		
В окисленных минералах	В виде сульфидов	Общее
0,486	0,266	0,752

похимические реакции сульфидирования элементной серой протекают по мере образования жидкой и газообразной серы, что связано с ускорением процесса диффузии.

Ранее нами экспериментальным путем был определен оптимальный расход серы для сульфидирования медных минералов в зависимости от массы руды (на основании результатов химических фазовых анализов проб до и после сульфидирования) [14, 15].

В данной работе представлены результаты исследований фазовых превращений в системе «окисленная медная руда с небольшим содержанием халькопирита — техническая сера» при неизотермическом нагревании реакционных смесей.

Состав изучаемой руды приведен в табл. 1.

Методика эксперимента

Термический анализ был выполнен на дериватографе Q-1000/D системы F. Paulik, J. Paulik и L. Erdey фирмы MOM (Венгрия).

Термохимическое состояние пробы описывается кривыми: дифференциально-термического анализа (ДТА), термогравиметрической (TG) и дифференциальной термогравиметрической (DTG), являющимися производными от TG-функции.

Съемка осуществлялась в воздушной среде в диапазоне температур 20—1000 °С. В связи с особенностью физических свойств серы (низкие температуры плавления и кипения) и невысокой температурой взаимодействия нагрев образцов в неизотермических условиях ограничивался пределами $t = 20 \div 650$ °С. Скорость нагрева — $dt/d\tau = 10$ °С/мин, эталонное вещество — прокаленный Al_2O_3 , навеска образца смесей — 100 мг.

Чувствительность измерительных систем прибора для всех проб устанавливалась одинаковой, мкВ: ДТА — 250, DTG — 500, T — 500, TG — 100, — при чувствительности воспроизведения линии 500 мкВ, навеска образца — 500 мг.

Интерпретацию термического поведения порошковой пробы проводили по численным значениям интенсивностей эндо- и экзотермических эффектов с помощью сопряженных с ними термогравиметрических показаний TG-линий. При расшифровке диаграмм термического анализа, минералогической интерпретации кривых и объяснении термического поведения изученных систем использовали литературные источники [16—18].

Обсуждение результатов

Результаты термического анализа системы «окисленная медная руда — сера» показали некоторое различие в термическом поведении исследуемых материалов.

Термический анализ исходной изучаемой окисленной медной руды месторождения Бозшаколь при динамическом нагревании в пределах 20—1000 °С выявил ряд эффектов, вызванных выделением тепла (экзоэффекты) и, наоборот, поглощением тепла (эндоэффекты) (рис. 1).

Эндотермические реакции в большинстве случаев связаны с процессами диссоциации минеральных включений, входящих в состав изучаемой руды. Экзотермическое проявление, отмеченное в интервале $t = 345 \div 505$ °С, обусловлено окислением железа кислородом воздуха с образованием сульфата по предполагаемому уравнению реакции, а также частичным окислением серы шихты, что подтверждается прибавкой массы на кривой TG и наличием SO_2 в газовой фазе:

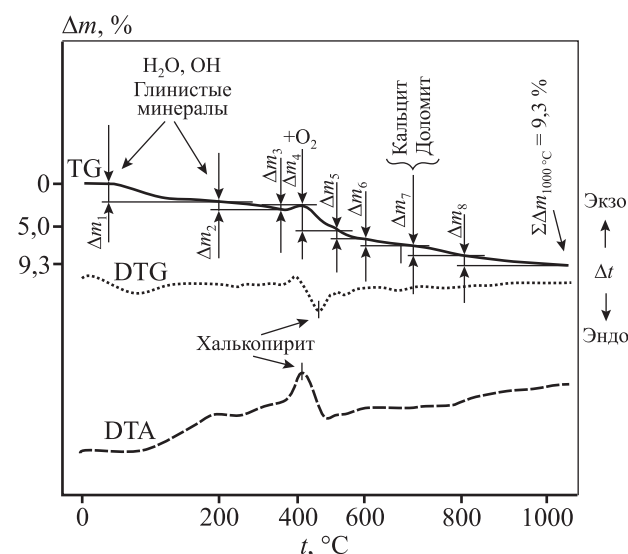
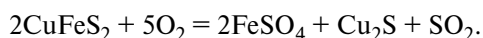


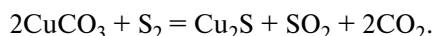
Рис. 1. Дериватограмма окисленной медной руды



На каждом этапе термохимического преобразования объекта исследования на термогравиметрической кривой (в соответствующих пределах температур) наблюдаются изменения массы образца из-за выделения летучих соединений (H_2O , SO_2 , CO_2) и тонкодисперсных частиц из продукта обжига (см. рис. 1). Термогравиметрические параметры разложения исходной руды следующие, %: $\Delta m_1 = -2,1$ (H_2O); $\Delta m_2 = -0,9$ (ОН); $\Delta m_3 = +0,5$ (O_2); $\Delta m_4 = -2,9$ (SO_2); $\Delta m_5 = -0,9$ (SO_2); $\Delta m_6 = -0,9$ (ОН); $\Delta m_7 = -1,0$ (CO_2); $\Delta m_8 = -1,1$ (SO_2 + сублимация); $\Sigma \Delta m_{1000^\circ\text{C}} = 9,3$ %. При этом обратное увеличение массы образца происходит за счет окисления кислородом воздуха. Номенклатура летучих соединений, образованных при нагревании, %: $\text{H}_2\text{O} = -3,9$; ОН = $-1,8$; $\text{SO}_2 = -4,3$; $\text{CO}_2 = -1,0$; сублимация = $-0,6$; кислород = $+0,5$; $\Sigma \Delta m_{1000^\circ\text{C}} = 9,3$ %. Причиной выделения CO_2 может быть наличие в руде карбонатов меди и железа, которые термически разлагаются при $t > 300^\circ\text{C}$.

По данным термогравиметрических измерений минеральный состав термически активных компонентов пробы следующий, %: монтмориллонит — 10,6; гидрослюда — 7,8; кальцит — 1,1; доломит — 1,0; халькопирит — 0,768 (расчет произведен исходя из содержания сульфидной меди — 0,266 %). Термически инертные вещества составляют ~70 % (кремнезем).

На дериватограмме шихты (рис. 2), состоящей из окисленной руды и серы в отношении 1,0 : 0,05, удаление как свободной, так и кристаллизационной воды особо не проявляется, что, видимо, связано незначительным ее содержанием в шихте. При этом наблюдаются смещение основного эндоэффекта в сторону низкой температуры и его более яркое проявление, чем на рис. 1, что объясняется окислением и количеством серы с образованием диоксидов кислородными соединениями меди по уравнению реакции



Превращение тетрагонального халькопирита в кубическую форму при $t = 550 \div 620^\circ\text{C}$ описывается в работе [19]. В качестве активатора процессов автор [20] предлагает использовать элементную серу, способствующую эффективному разложению сложных сульфидов при более низкой температуре. В различных литературных источниках приводятся данные о протекании диссоциации халь-

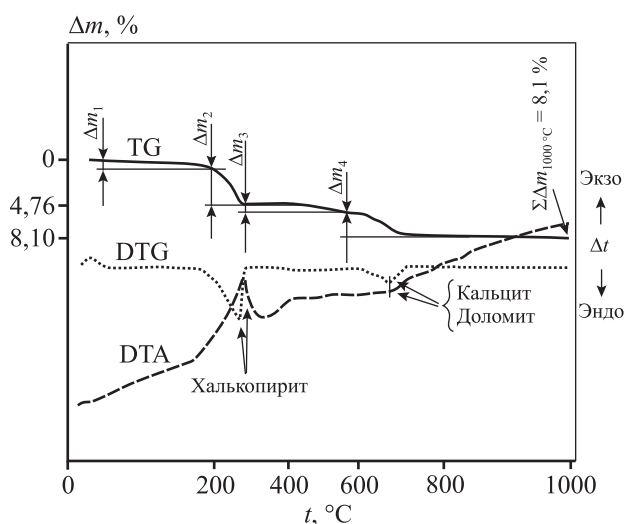


Рис. 2. Дериватограмма шихты, включающей окисленную руду и серу (1 : 0,05)

копирита, начиная от температуры 450°C , и пирита — от 650°C [21, 22]. По данным [23], сульфидирование халькопирита с элементной серой с образованием CuS и FeS_2 происходит в интервале $t = 325 \div 500^\circ\text{C}$, а при больших температурах существуют формы Cu_5FeS_6 и FeS_2 . Однако в данном случае применение результатов этих исследований к объяснению природы основного эндоэффекта нецелесообразно, поскольку содержание меди в халькопирите намного меньше, чем в окисленных минералах, и выводы авторов вышеуказанных работ противоречат результатам других исследований [7]. Температура разложения пирита, по данным [7], на кривой ДТА происходит при $t = 500 \div 550 \div 580^\circ\text{C}$, где 550°C — пиковая температура.

В настоящей работе явно выраженный экзотермический пик на кривой ДТА (так же как и на кривой TG потеря массы — $\Delta m_2 = 3,81$ %, по сравнению с исходной рудой — 2,9 %) существует при $t > 160^\circ\text{C}$ (см. рис. 2), когда сера (4,7 % в шихте) находится в более подвижном жидком состоянии после распада полимерной формы, т.е. при заметной упругости паров. Потеря массы по TG и экзотермический эффект по ДТА с пиковой температурой 300°C свидетельствуют о взаимодействии окисленных минералов меди (большее сродство к сере) с серой.

Температурный интервал взаимодействия на кривой ДТА соответствует $t = 160 \div 350^\circ\text{C}$ с пиковой температурой $\sim 280^\circ\text{C}$. Наблюдается заметная потеря массы из-за выделения диоксидов серы, углерода за счет термической диссоциации карбонатов.

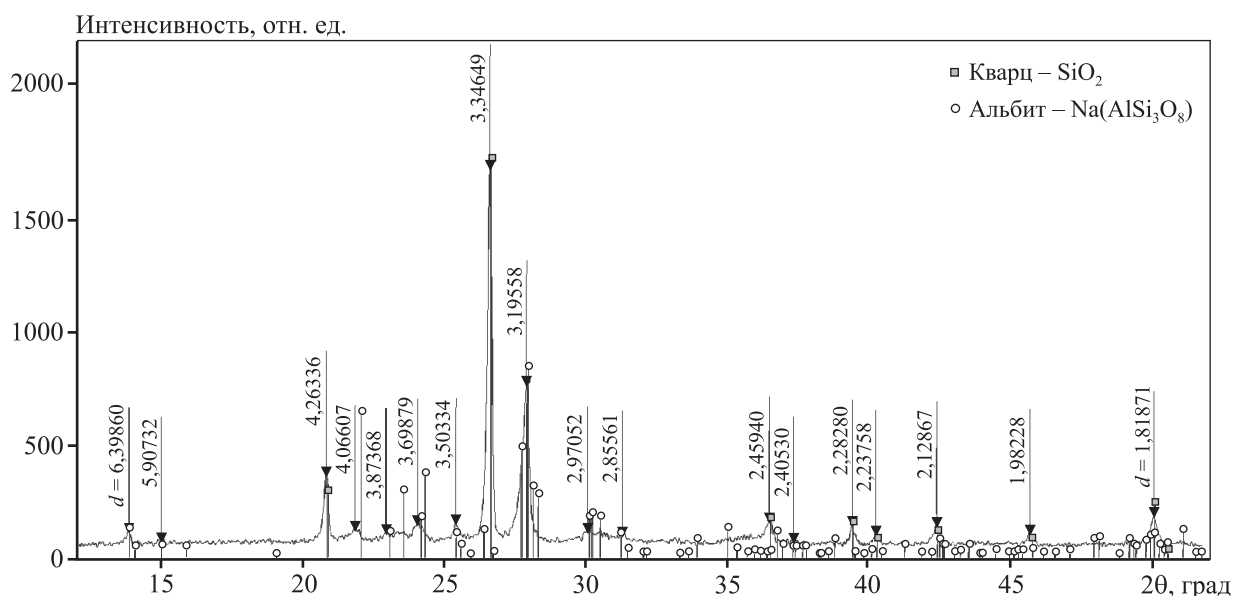


Рис. 3. Дифрактограмма обожженного материала (руда : сера = 1,0 : 0,05)
 На поле рисунка указаны межплоскостные расстояния (d , Å)

Термогравиметрическая кривая данного образца показала следующие выбросы из системы летучих продуктов обжига, %: $\Delta m_1 = 0,95$ (H₂O); $\Delta m_2 = 3,81$ (SO₂); $\Delta m_3 = 0,83$ (OH); $\Delta m_4 = 2,5$ (CO₂); $\Sigma \Delta m_{1000^\circ\text{C}} = 8,1$. Здесь приведены количества молекулярной (0,95 %) и гидроксильной (0,83 %) воды, которые изменили теплосодержание системы.

Из этого следует следующий состав газового потока, образованного при нагреве реакционной смеси, %: H₂O – 0,4; OH – 1,38; SO₂ – 3,81; CO₂ – 2,5; в сумме $\Sigma \Delta m_{1000^\circ\text{C}} = 8,1$ %.

Минеральный состав термически неактивных компонентов пробы, по результатам анализа, остался прежним (табл. 2).

Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа обожженной смеси при соотношении руда : сера = 1,0 : 0,05 показывают основную фазу в виде кварца. Сульфидной меди не выявлено, так как количество серы недостаточно для сульфидизации системы (см. табл. 2, рис. 3).

Утверждение о том, что основной экзотермический эффект на кривой ДТА относится к ре-

акции сульфидирования серой, подтверждается более ярким выражением вышеуказанных пиков на кривых ДТА и ТГ в случае увеличения расхода сульфидизатора до 0,2 частей (см. рис. 2 и 4). Об этом также свидетельствует увеличение количества SO₂. Количественный состав газовой фазы несколько отличается от состава газа предыдущей пробы, %: $\Delta m_1 = 1,18$ (H₂O); $\Delta m_2 = 1,68$ (OH-гидрок-

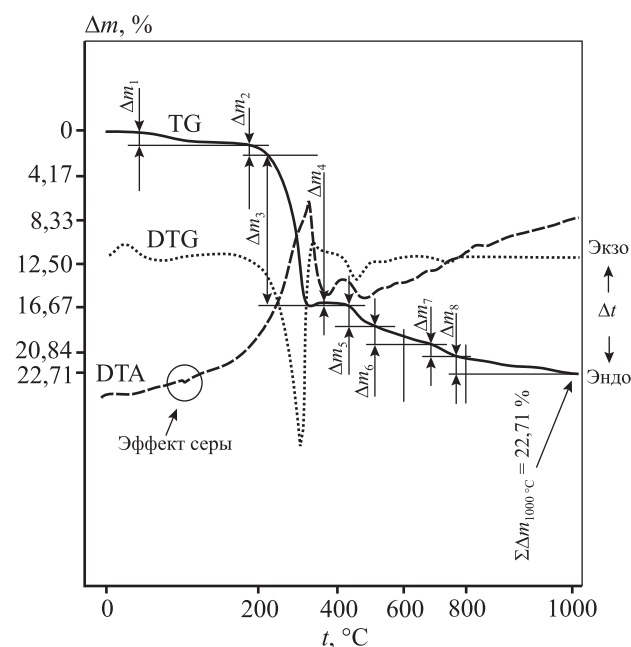


Рис. 4. Дериватограмма шихты, состоящей из окисленной руды с серой (1,0 : 0,2)

Таблица 2
Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа

Фаза	Формула	Концентрация, %
Кварц	SiO ₂	61,7
Альбит	Na(AlSi ₃ O ₈)	20,0

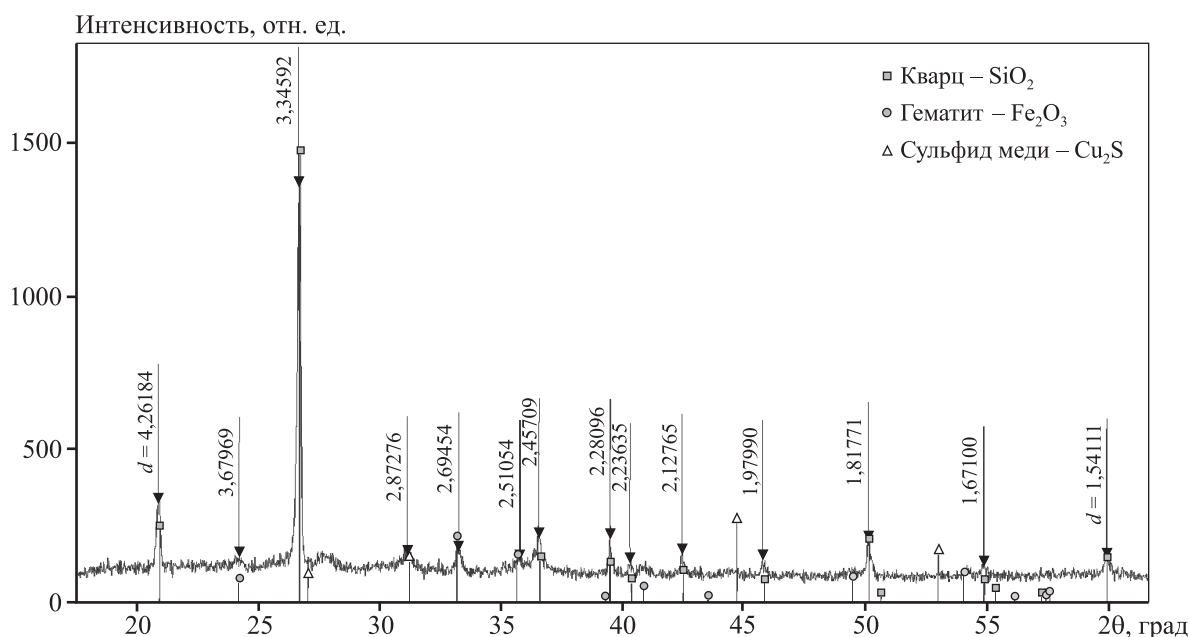


Рис. 5. Дифрактограмма обожженного материала (руда : сера = 1,0 : 0,2)
 На поле рисунка указаны межплоскостные расстояния (d , Å)

сильная вода); $\Delta m_3 = 14,08$ (SO_2); $\Delta m_4 = \pm 2,1$ (O_2); $\Delta m_5 = 1,70$ (SO_2); $\Delta m_6 = 1,59$ (S_2); $\Delta m_7 = 1,00$ (CO_2); $\Delta m_8 = 1,48$ (OH); $\Sigma \Delta m_{1000^\circ\text{C}} = 22,71$ %.

Количественный состав летучих продуктов соответствует, %: $\text{H}_2\text{O} - 1,18$; $\text{OH} - 4,75$; $\text{SO}_2 - 15,78$; $\text{CO}_2 - 1,00$; $\text{O}_2 - 0,21$; $\Sigma \Delta m_{1000^\circ\text{C}} = 22,71$ %. Более выраженное проявление $\Delta m_6 = 1,59$ %, видимо, относится к (OH), как это дают результаты расшифровки ДТА, а скорее всего, — к кипению (точка кипения $444,4^\circ\text{C}$) избытка элементарной серы.

Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа обожженного материала при соотношении окисленной руды и технической серы, составляющем 1,0 : 0,2 (рис. 5, табл. 3), свидетельствуют об образовании сульфидной меди. На рентгенограмме показаны интенсивные дифракционные линии кварца — SiO_2 ($d/n = 4,2618$ и $3,3459$ Å), гематита — Fe_2O_3 ($2,6945$ и $2,5105$ Å) и сульфида меди — Cu_2S ($2,8727$ и $1,9890$ Å).

Таблица 3

Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа обожженного материала (руда + сера)

Фаза	Формула	Концентрация, %
Кварц	SiO_2	62,7
Гематит	Fe_2O_3	17,3
Сульфид меди	Cu_2S	8,2

Заключение

Таким образом, установлено, что взаимодействие серы с окисленными минералами меди в условиях неизотермического нагрева реакционной смеси происходит в интервале температур $160-350^\circ\text{C}$ и реакция сульфидирования сопровождается выделением тепла и сернистого ангидрида. Результаты рентгенодифрактометрического анализа продуктов после термического взаимодействия подтверждают образование сульфида меди.

Применение сульфидирования элементарной серой может быть использовано для различных целей, например подготовки окисленного сырья к обогащению или плавке в штейн.

Литература

1. Serikbayeva A.K, Zhumashev K., Janaliyeva N.Sh., Berdikulova F.A. Physicochemical properties of mixed oxide copper ore of Kazakhstan // Europ. J. Natur. History. 2015. No. 6. P. 43—46.
2. Минералого-петрографические и морфоструктурные особенности молибден-медного месторождения Актогай. URL: <http://www.kazntu.kz/ru/publication/print/746/6298> (дата обращения 01.12.2010).
3. Абрамов А.А. Технология обогащения окисленных и смешанных руд цветных металлов. М.: Недра, 1986.

4. *Омаров Б.Н., Юсупов Т.С., Бектурганов Н.С., Сим С.П.* Исследование процесса сульфидирования окисленных медных руд на стадии измельчения // Физ.-техн. пробл. разраб. полез. ископаемых. 1993. No. 3. С. 96—101.
5. *Абрамов А.А.* Химия флотационных систем. М.: Недра, 1983.
6. *Серова Н.В., Китай А.Г., Брюквин В.А., Дьяченко В.Т.* Физико-химические исследования процесса сульфидирования окисленных никелевых руд элементной серой // Цвет. металлы. 2010. No. 11. С. 58—63.
7. *Жумашев К.Ж., Журинов М.Ж.* Основы извлечения мышьяка. Алматы: Гылым, 1992.
8. *Исабаев С.М.* Сульфидирование серой // Комплекс. исполъз. минер. сырья. 1980. No. 1. С. 15—16.
9. *Жумашев К.Ж.* Кинетика взаимодействия ортоарсенатов, оксидов свинца, цинка и мышьяка с серой // Журн. прикл. химии. 1983. Т. 56. No.1. С. 176—177.
10. *Bolsaitis P., Nagata K.* Kinetics of sulfidization of iron oxide with SO₂—CO mixtures of high sulfur potential // Metall. Trans. 1980. Vol. 11. Iss. 2. P. 185—190.
11. *Доспаев М.М., Бектурганов Н.С., Баешов А.Б.* Способ переработки труднообогатимой окисленной медной руды: Пат. 22789 (РК). 2010.
12. *Доспаев М.М., Фигуринене И.В., Кряжева Т.В., Куликов В.Ю.* Переработка техногенных отвалов окисленных медных руд Жезказганского месторождения методом электрохимического сульфидирования // Тр. Междунар. конгр. «Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов» (Екатеринбург, 13—15 июня 2012 г.). Екатеринбург: ИМЕТ УрО РАН, 2012. С. 216—222.
13. *Овсепян А.О., Мелконян М.Г., Тадевосян Д.Р.* Исследование процесса сульфидизации окисленных минералов меди на стадии измельчения // Вестн. ГИУА. Сер. Metallургия, материаловедение, недропользование. 2013. Т. 16. No. 1. С. 412—418.
14. *Серикбаева А.К., Джаналиева Н.Ш.* Термодинамическое обоснование взаимодействия в системе окисленная медная руда — сера // Вестн. КазНУ им. К.И. Сатпаева. 2016. No. 6. С. 415—419.
15. *Serikbayeva A., Berdikulova F., Zhumakynbay N., Toktarbay Zh., Wilson J.* Investigation into the sulphidation process of mineral and anthropogenic copper raw materials with elemental sulfur // Int. J. Chem. Sci. 2016. Vol. 14 (3). P. 1425—1432.
16. *Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розинова Е.Л.* Термический анализ минералов и горных пород. Л.: Недра, 1974.
17. *Цветков А.И., Вальяшихина Е.П., Пилоян Г.О.* Дифференциальный термический анализ карбонатных минералов. М.: Наука, 1964.
18. *Фекличев В.Г.* Диагностические константы минералов: Справочник. М.: Недра, 1989.
19. *Чепуштанова Т.А., Луганов В.А., Мамырбаева К.К.* Изучение термического поведения халькопирита // Комплекс. исполъз. минер. сырья. 2011. No. 3. С. 91—97.
20. *Дьяченко В.Т.* Закономерности взаимодействия пирротина, пентландита и халькопирита с элементной серой // Цвет. металлы. 2011. No. 8/9. С. 135—139.
21. *Ерцева Л.Н., Сухарев С.В., Дьяченко В.Т., Цемехман Л.Ш.* Изучение физико-химических закономерностей процесса термического обогащения халькопиритовой руды // Цвет. металлы. 2001. No. 3. С. 31—33.
22. *Sahyoun C., Kingman S.W., Rowson N.A.* The effect of heat treatment on chalcopyrite // Phys. Separ. Sci. Eng. 2003. Vol. 12. No. 1. P. 23—30.
23. *Padilla R., Rodriguez M., Ruiz M.C.* Sulfidation of chalcopyrite with elemental sulfur // Metall. Mater. Trans. 2003. Vol. 34. P. 15—23.

References

1. *Serikbayeva A.K., Zhumashev K., Janaliyeva N.Sh., Berdikulova F.A.* Physicochemical properties of mixed oxide copper ore of Kazakhstan. *Europ. J. Natur. History*. 2015. No. 6. P. 43—46.
2. Mineralogo-petrograficheskie i morfostrukturnye osobennosti molibden-mednogo mestorozhdeniya Aktogai [Mineralogical and petrographic and morphostructural especially molybdenum-copper deposit Aktogay]. URL: <http://www.kazntu.kz/ru/publication/print/746/6298> (accessed: 01.12.2010).
3. *Abramov A.A.* Tehnologiya obogashcheniya okislennykh i smeshannykh rud tsvetnykh metallov [Technology of enrichment of oxidized and mixed ores of non-ferrous metals]. Moscow: Nedra, 1986.
4. *Omarov B.N., Yusupov T.S., Bekturganov N.S., Sim S.P.* Issledovanie protsessa sul'fidirovaniya okislennykh mednykh rud na stadii izmel'cheniya [Investigation of the sulfidation of oxidized copper ores in the grinding stage]. *Fiziko-tekhicheskie problemy razrabotki poleznykh iskopayemykh*. 1993. No. 3. P. 96—101.
5. *Abramov A.A.* Khimiya flotatsionnykh system [Chemistry of flotation systems]. Moscow: Nedra, 1983.
6. *Serova N.V., Kitai A.G., Bryukvin V.A., Dyachenko V.T.* Fisiko-khimicheskie issledovaniya protsessa sul'fidirovaniya okislennykh nikelovykh rud elementnoi seroi [Physical and chemical researches process of sulphidation

- of the oxidized nickel ores by elemental sulfur]. *Tsvetnye metally*. 2010. No. 11. P. 58—63.
7. *Zhumashev K.Zh., Zhurinov M.Zh.* Osnovy izvlecheniya mysh'yaka [Arsenic extraction bases]. Almaty: Gylym, 1992.
 8. *Isabaev S.M.* Sul'fidirovanie seroi [Sulphidation by sulfur]. *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya*. 1980. No. 1. P. 15—16.
 9. *Zhumashev K.Zh.* Kinetika vzaimodeistviya ortoarsenatov, oksidov svintsya, tsynka i mysh'yaka s seroi [Kinetics of interaction orthoarsenates, oxides of lead, arsenic and zinc to sulfur]. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 1983. Vol. 56. No. 1. P. 176—177.
 10. *Bolsaitis P., Nagata K.* Kinetics of sulfidization of iron oxide with SO₂—CO mixtures of high sulfur potential. *Metall. Trans.* 1980. Vol. 11. Iss. 2. P. 185—190.
 11. *Dospaev M.M., Bekturganov N.S., Baeshov A.B.* Sposob pererabotki trudnoobogatimoi okislennoi mednoi rudy [Method of processing of refractory oxidized copper ore]: Pat. 22789 (RK). 2010.
 12. *Dospaev M.M., Figurinene I.V., Kryazheva T.V., Kulikov V.Ju.* Pererabotka tekhnogennykh otvalov okislennykh mednykh rud Zhezkazganskogo mestorozhdeniya metodom elektrokhimicheskogo sul'fidirovaniya [Processing of technogenic dumps of oxidized copper ores of the Zhezkazgan deposit by electrochemical sulfiding]. In: *Trudy Mezhdunarodnogo kongressa «Fundamental'nye osnovy tekhnologii pererabotki i utilizatsii tekhnogennykh othodov»* [In: *Works of the International congress «Fundamental bases of technologies of processing and utilization of technogenic waste»*] (Ekaterinburg, 13—15 June 2012). Ekaterinburg: IMET UrO RAN. 2012. P. 216—222.
 13. *Ovsepyan A.O., Melkonyan M.G., Tadevosyan D.R.* Issledovanie protsessa sul'fidizatsii okislennykh mineralov medi na stadii izmel'cheniya [Study of the process of sulfidization of oxidized copper minerals in the grinding stage]. *Vestnik GIUA. Ser. Metallurgiya, materialovedenie, nedropol'zovanie*. 2013. Vol. 16. No. 1. P. 412—418.
 14. *Serikbayeva A.K., Dzhanalieva N.Sh.* Termodinamicheskoe obosnovanie vzaimodeistviya v sisteme okislennaya mednaya ruda — sera. *Vestnik KazNITU im. K.I. Satpaeva*. 2016. No. 6. P. 415—419.
 15. *Serikbayeva A., Berdikulova F., Zhumakynbay N., Toktarbay Zh., Wilson J.* Investigation into the sulphidation process of mineral and anthropogenic copper raw materials with elemental sulfur. *Int. J. Chem. Sci.* 2016. Vol. 14 (3). P. 1425—1432.
 16. *Ivanova V.P., Kasatov B.K., Krasavina T.N., Rozinova E.L.* Termicheskii analiz mineralov i gornyykh porod [Thermal analysis of minerals and rocks]. Leningrad: Nedra, 1974.
 17. *Tsvetkov A.I., Valyashikhina E.P., Piloyan G.O.* Differentsial'nyi termicheskii analiz karbonatnykh mineralov [Differential thermal analysis of carbonate minerals]. Moscow: Nauka, 1964.
 18. *Feklichev V.G.* Diagnosticheskie konstanty mineralov: Spravochnik. [Diagnostic constants of minerals: Directory]. Moscow: Nedra, 1989.
 19. *Chepushtanova T.A., Lukanov V.A., Mamyrbayeva K.K.* Izuchenie termicheskogo povedeniya hal'kopirita [The study of the thermal behavior of chalcopyrite]. *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya*. 2011. No. 3. P. 91—97.
 20. *D'yachenko V.T.* Zakonomernosti vzaimodeistviya pirrotina, pentlandita i hal'kopirita s elementarnoi seroi [Patterns of interaction of pyrrhotite, pentlandite and chalcopyrite with elemental sulfur]. *Tsvetnye metally*. 2011. No. 8/9. P. 135—139.
 21. *Ertseva L.N., Sukharev S.V., D'yachenko V.T., Tsemekhman L.Sh.* Izuchenie fiziko-khimicheskikh zakonomernostei termicheskogo obogashcheniya khal'kopiritovoi rudy [The study of physical and chemical laws of thermal process chalcopyrite ore enrichment]. *Tsvetnye metally*. 2001. No. 3. P. 31—33.
 22. *Sahyoun C., Kingman S.W., Rowson N.A.* The effect of heat treatment on chalcopyrite. *Phys. Separ. Sci. Eng.* 2003. Vol. 12. No. 1. P. 23—30.
 23. *Padilla R., Rodriguez M., Ruiz M.C.* Sulfidation of chalcopyrite with elemental sulfur. *Metall. Mater. Trans.* 2003. Vol. 34. P. 15—23.