

УДК 669.017.15+622.765

**ДЕАРСЕНИЗАЦИЯ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕЙ АРСЕНОПИРИТНОЙ РУДЫ
В АТМОСФЕРЕ ПЕРЕГРЕТОГО ВОДЯНОГО ПАРА**

П. Л. Палеев, А. Н. Гуляшинов, И. Г. Антропова

*Байкальский институт природопользования СО РАН, E-mail: palpavel@mail.ru,
ул. Сахьяновой, 6, 670047, г. Улан-Удэ, Россия*

Приведены результаты теоретических и экспериментальных исследований процесса деарсенизации золотосодержащей арсенопиритной руды в атмосфере водяного пара. Показано, что при обжиге арсенопирита с пиритом в атмосфере перегретого водяного пара возможно полное удаление мышьяка из исходного материала в виде его сульфидов и вскрытие благородных металлов.

Золотосодержащий арсенопирит, пирит, обжиг, перегретый водяной пар, термодинамическое моделирование, кинетика

ВВЕДЕНИЕ

Мышьяк является сопутствующим элементом сульфидных руд цветных и благородных металлов, что вызывает большие сложности при их переработке и оказывает отрицательное воздействие на природную среду и качество получаемых концентратов.

В золотодобывающей отрасли мышьяк в основном представлен в форме арсенопирита и частично арсенатов кальция и железа и накапливается в хвостохранилищах и отвалах обогатительных фабрик. Как показала многолетняя практика, при технологическом переделе мышьяк переходит практически во все твердые продукты обжига, а также концентрируется в отходящих газах и сточных водах [1, 2]. В связи с этим вывод мышьяка в виде нетоксичных соединений, к которым относятся его сульфиды, является весьма актуальной задачей. По этой причине необходима комплексная переработка сырья с переводом мышьяка в малотоксичный продукт, его безопасное захоронение.

Из отходов мышьяка в естественных условиях устойчивы и могут складироваться без захоронения арсениды железа, скородит и сульфиды мышьяка. Последние наиболее концентрированы по содержанию основного компонента и компактны по объему [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования служила золотосодержащая проба арсенопиритной руды Карийского рудного поля (Восточное Забайкалье). Вид оруднения — кварц-сульфидное.

На долю рудной минерализации исходного материала приходилось 75 %, из них 54–55 % арсенопирита и 19–20 % пирита. Нерудную часть составляли кварц 15–16 % в виде сростков с сульфидными минералами или в виде отдельных частиц, а также полевые шпаты и др. Содержание в пробе руды, г/т: золота — 44.5, серебра — 26.2. Золото в основном тонкое, более чем на 70 % находится в сростках в виде рассеянной вкрапленности с арсенопиритом.

Термодинамическое моделирование процесса обжига арсенопирита (FeAsS) с пиритом (FeS_2) в атмосфере водяного пара осуществляли с помощью многоцелевого программного комплекса “Астра-4/pc”, предназначенного для определения характеристик равновесия, фазового и химического состава произвольных систем [4].

Для исследования кинетики процесса деарсенизации арсенопирита в атмосфере перегретого водяного пара обжиг проводили на установке проточного типа, предусматривающей конденсацию возгонов. В качестве сульфидизатора мышьяка использован пирит, который при нагревании разлагается с выделением серы и образованием сернистого железа (FeS). Методика эксперимента заключается в следующем. Рабочую печь нагревали до заданной температуры, затем через рабочую зону печи пропускали водяной пар, вводили лодочку со смесью арсенопирита и пирита (монофракции). Пирит подавали в небольшом избытке от стехиометрии. Навеска шихты составляет 2 г, расход воды 50 мл/ч. Формально-кинетический анализ процесса деарсенизации проводили с помощью распространенного топохимического уравнения Ерофеева – Колмогорова [5]:

$$\alpha = 1 - \exp(-k\tau^n), \quad (1)$$

где α — доля прореагировавшего вещества за время τ ; k, n — постоянные. Константа скорости процесса находится из известного уравнения Саковича [6]

$$K = nk^{1/n}. \quad (2)$$

По Саковичу, постоянная n в уравнении (1) отражает характер развития реакционной зоны.

Лабораторные опыты по обжигу золотосодержащей арсенопиритной руды с пиритным концентратом в атмосфере водяного пара выполняли на специально разработанной установке, в основу конструкции которой заложен принцип обжига в “кипящем слое”.

Установка работает следующим образом: при достижении требуемой температуры в реакторе (печь “кипящего слоя”) и парогенераторе в установку подается вода. После промывания всей системы парами воды в реактор загружается навеска шихты (50 г). Так как в реакторе давление паровой смеси несколько выше (до 1–2 %) атмосферного, попадание в реактор кислорода воздуха исключается.

Химический анализ на содержание мышьяка в огарках осуществляли стандартным гипосульфидным методом, фотометрически, по окраске коллоидного раствора [7].

Фазовые составы образующихся твердых продуктов реакций (огарок, конденсат) определяли на рентгеновских дифрактометрах ДРОН-3 и Д8 ADVANCE фирмы Bruker AXS.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термодинамический расчет системы $\text{FeAsS} - \text{FeS}_2 - \text{H}_2\text{O}$ проводили в интервале температур 673–1173 К в зависимости от расхода FeS_2 и H_2O на 1 М FeAsS (рис. 1). Из рис. 1а видно, что 1 М пирита для извлечения мышьяка в сульфидных формах недостаточно. При взаимодействии 1 М арсенопирита с 1 М пирита и 1 М воды до температуры смеси 873 К мышьяк выделяется в виде металлического мышьяка. При температурах свыше 873 К в равновесном составе газовой фазы обнаружены As_4S_4 и As . Установлено, что для наиболее полного выделения мышьяка в виде сульфидов теоретически необходимое количество сульфидизатора составляет 2 М, воды — до 1 М (рис. 1б). Показано, что сульфиды мышьяка являются компонентами и газовой и конденсированной фазы (As_2S_3 — конденсированной, As_4S_4 — газовой). Максимальное их количество образуется при 1073 К.

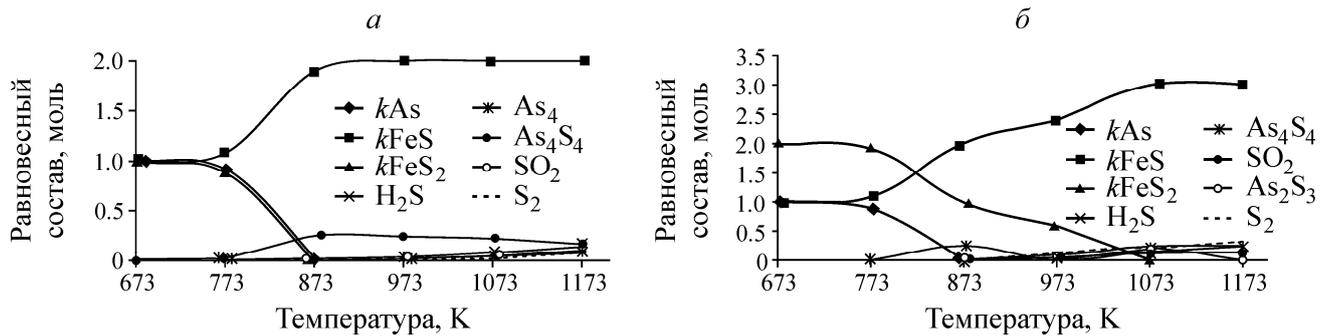


Рис. 1. Равновесный состав при взаимодействии 1 М FeAsS с 1М FeS₂ и 1 М Н₂О (а) и 2М FeS₂ и 1 М Н₂О (б) (k — конденсированное состояние)

Термодинамический анализ свидетельствует о возможности проведения экспериментальных исследований в необходимом интервале температур (873–1073 К) при избытке сульфидизатора и ограниченном количестве воды с получением сульфидов мышьяка заданного состава.

Изучена кинетика процесса обжига арсенопирита с пиритом в атмосфере водяного пара. Степень и скорость деарсенизации определяли в изотермическом режиме в интервале температур 773–1073 К. Крупность шихты составляла менее 0.25 мм. Зависимость степени деарсенизации исходного материала от времени обжига для различных температур приведена в табл. 1. Видно, что на степень деарсенизации арсенопирита существенное влияние оказывает температура и продолжительность обжига. Так, степень возгонки мышьяка возрастает с 54 % при 773 К до 95 % при 973 К. При обжиге арсенопирита с пиритом в атмосфере водяного пара при 1073 К в течение 1500 с достигается практически полное удаление мышьяка в газовую фазу.

ТАБЛИЦА 1. Зависимость степени деарсенизации от температуры и времени обжига

T, К	Степень превращения вещества α при τ, с				
	300	600	900	1200	1500
773	0.19	0.34	0.43	0.49	0.54
873	0.27	0.46	0.57	0.65	0.71
973	0.44	0.65	0.83	0.93	0.95
1073	0.65	0.79	0.92	0.96	0.99

Результаты рентгенофазового анализа огарков показали, что в диапазоне температур 973–1073 К и времени обжига 1500 с конечными железосодержащими соединениями являются □-Fe₂O₃, Fe₃O₄ и следы пирротина Fe_{1-x}S. Мышьяксодержащие фазы в огарке не обнаружены.

Используя первичные экспериментальные данные, рассчитаны значения скорости реакции во времени при заданных температурах. Характер изменения скорости процесса во времени при различных температурах одинаков, но различается количественно (рис. 2). Скорость процесса с повышением температуры возрастает. Максимум скорости достигается за 5 мин обжига.

Определены кинетические параметры и режим сульфидообразования (табл. 2). Результаты исследований и расчетные данные показали, что изучаемый процесс (в границах опыта) лежит в диффузионной области. Условия обжига, определенные термодинамическими расчетами и экспериментами на монофракциях, проверены на реальной пробе золотосодержащей руды разной крупности. Из кинетических исследований следует, что на реакцию деарсенизации накладываются диффузионные ограничения, поэтому для повышения ее скорости эксперименты на

реальной пробе руды проводили на установке кипящего слоя. В качестве сульфидизатора в технологических исследованиях использовали некондиционный пиритный концентрат с содержанием серы 38 %.

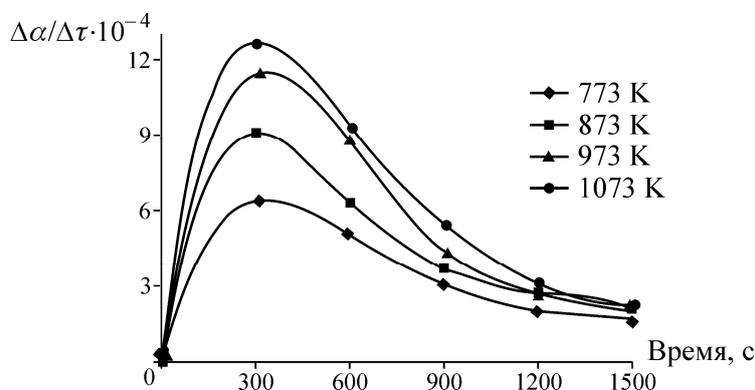


Рис. 2. Зависимость скорости процесса деарсенизации от времени при различных температурах

ТАБЛИЦА 2. Зависимость n , k и K от температуры

T, K	n	k	K
773	0.93	0.091	0.067
873	0.82	0.156	0.089
973	0.79	0.220	0.115
1073	0.78	0.270	0.146

Установлены оптимальные условия процесса деарсенизации золотосодержащей арсенопиритной руды в атмосфере перегретого водяного пара, позволяющие максимально удалить не только мышьяк, но и серу, а также вскрыть из рудной составляющей мелкое и тонкое золото: температура 993–1003 К; продолжительность обжига 20–25 мин; соотношение руда : пиритный концентрат равно 1 : 0.3; крупность материала – 1 + 0.14 мм. В табл. 3 представлены технологические показатели обжига арсенопиритной руды с сульфидизатором в оптимальных режимах.

ТАБЛИЦА 3. Технологические показатели обжига

Продукт	Выход		Содержание, %		Распределение, %	
	г	%	As	S	As	S
Шихта	50.00	100.00	7.20	18.24	100.00	100.00
Огарок	33.88	67.76	0.01	1.62	0.09	6.48
Пыль	0.50	1.00	0.16	56.00	0.02	3.31
Конденсат	13.68	27.36	26.24	55.84	99.88	90.21
Невязка	1.94	3.88	—	—	—	—

Данные рентгенофазового анализа возгонов показали, что мышьяк удаляется с газовой фазой в форме дисульфида (As_2S_2). Помимо дисульфида мышьяка идентифицируется фаза элементарной серы. По данным анализов огарков, конечными железосодержащими фазами являются магнетит (Fe_3O_4), гематит (Fe_2O_3) и следы пирротина ($Fe_{1-x}S$). Кроме того, обжиг в атмосфере водяного пара сопровождается избирательным растрескиванием минералов (рис. 3), что позволяет вскрыть мелкое и тонкое золото.

Таким образом, на основе анализа результатов исследований установлено, что сульфидизирующий обжиг арсенопиритсодержащей руды в атмосфере перегретого водяного пара позволяет максимально удалить мышьяк в малотоксичной сульфидной форме. Степень деарсенизации составляет 99.7–99.9 %, а степень десульфидизации 97–98 %.



Рис. 3. Декрипитация пирита и арсенопирита при обжиге в атмосфере водяного пара

ВЫВОДЫ

Результаты проведенного термодинамического моделирования процесса взаимодействия арсенопирита и пирита с участием воды в интервале температур 673–1173 К и атмосферном давлении на основе универсальной программы определения равновесных параметров многокомпонентных гетерогенных систем “Астра-4/pc” указывают на возможность полного извлечения мышьяка в малотоксичной сульфидной форме. Теоретически необходимый расход сульфидизатора и воды составляет 2 и 1 М соответственно.

Кинетическими исследованиями установлено, что зависимость степени деарсенизации от продолжительности обжига удовлетворительно описывается уравнением Ерофеева–Колмогорова. Результаты исследований и расчетные данные показали, что изучаемый процесс (в границах опыта) лежит в диффузионной области.

Экспериментально подтверждено, что арсенопирит в атмосфере перегретого водяного пара в присутствии пирита разлагается с образованием гематита и магнетита и выделением дисульфида мышьяка. Процесс обжига в атмосфере водяного пара сопровождается декрипитацией минералов, что позволяет вскрыть мелкое и тонкое золото из арсенопирита и пирита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Исабаев С. М.** Сульфидирование мышьяксодержащих соединений и разработка способов вывода мышьяка из концентратов и промпродуктов цветной металлургии: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. — Иркутск, 1991.
2. **Чантурия В. А., Федоров А. А., Матвеева Т. Н.** Оценка технологических свойств золотосодержащих пиритов и арсенопиритов различных месторождений // Цв. металлы. — 2000. — № 8.
3. **Исабаев С. М., Кузгибекова Х.** Физико-химические основы гетерогенного взаимодействия в системах Fe–As–S, Co–As–S, Ni–As–S, Cu–As–S в неравновесных условиях сульфидирования // Цв. металлы. — 2002. — № 4.
4. **Синярев Г. Б., Ватолин Н. А., Трусов Б. Г., Моисеев Г. Л.** Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. — М.: Наука, 1982.
5. **Еремин Е. Н.** Основы химической кинетики. — М.: Высш. шк., 1976.
6. **Розовский А. Я.** Кинетика топохимических реакций. — М.: Химия, 1974.
7. **Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов.** — М.: Недра, 1979.