

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

Казахский национальный технический университет имени К.И. Сатпаева

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова

Кафедра металлургических процессов, теплотехники и технологии
специальных материалов

Ускенбай Еркебулан Жолдыбайулы

Термодинамическое обоснование сульфидирующего обжига
золотомышьяковых концентратов

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

специальность 5В070900 – Металлургия

Алматы 2019

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

Казахский национальный технический университет
имени К.И. Сатпаева

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова

Кафедра металлургических процессов, теплотехники и технологии
специальных материалов

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ

Заведующая кафедрой МПТ и ТСМ

Ассоц. проф., канд. техн. наук, доктор PhD

 Чепуштанова Т. А.
« 02 » 05 2019 г.

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

Термодинамическое обоснование сульфидирующего обжига
золотомышьяковых концентратов

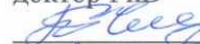
5B070900 – Металлургия

Выполнил

Ускенбай Е.Ж

Научный руководитель

Ассоц. проф., канд. техн. наук,
доктор PhD

 Чепуштанова Т.А.
« 02 » 05 2019 г.

Рекомендуемая основная литература: из 14 наименований

ГРАФИК
подготовки дипломной работы

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю	Примечание
Введение	5.02.2019	
Литературный обзор	20.02.2019	
Экспериментальная часть	18.03.2019	
Экономическая часть	19.04.2019	
Безопасность и охрана труда	25.04.2019	
Заключение	27.04.2019	
Нормоконтроль	02.05.2019	

Подписи
консультантов и нормоконтролера на законченную дипломную работы
(проект)
с указанием относящихся к ним разделов работы (проекта)

Наименование разделов	Консультанты И.О.Ф (уч.степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Экономическая часть	канд. техн. наук, ассоц. проф., доктор PhD Т.А. Чепуштанова	19.04.2019	
Охрана труда	канд. техн. наук, ассоц. проф., доктор PhD Т.А. Чепуштанова	25.04.2019	
Нормоконтролер	магистр техники и технологии С.С. Коныратбекова	02.05.2019	

Научный руководитель


подпись

Чепуштанова Т.А.

Задания принял к исполнению обучающийся


подпись

Ускенбай Е.Ж.

Дата

« 08 » 10 2018 г.

АННОТАЦИЯ

Дипломная работа состоит из 37 страниц 13 общей таблицы и 11 иллюстрации.

Данная работа посвящена актуальной проблеме переработке золотомышьяковых концентратов с переводом мышьяка в малотоксичные формы.

Термодинамическими исследованиями установлено, что сульфидирование арсенопирита может протекать по различным механизмам с образованием сульфидов мышьяка As_4S_4 и As_2S_3 .

Установлено, что при сульфидировании арсенопирита наиболее термодинамически вероятными являются процессы, идущие с образованием сульфидных форм мышьяка (As_2S_3 , As_4S_4), причем присутствие в системе ограниченного количества кислорода повышает термодинамическую возможность протекания реакций сульфидирования.

Зависимость степени сульфидирования золото-высокомышьяковистого концентрата (12 % As) от расхода пирита ($T = 870$ К, продолжительность 15-45 мин), показывает, что максимальное сульфидирование достигается при содержании FeS_2 в шихте 42-45 %.

Экономический эффект технологии сульфидирующего обжига золото-мышьяк-угольного концентрата достигается за счет извлечения золота 98 %, при 100 % рентабельности проекта, при годовом выпуске 5 тонн золота в год, срок окупаемости проекта составит 2,8 года.

АНДАТПА

Дипломдық жұмыс 37 беттен 13 жалпы кестеден және 11 иллюстрациядан тұрады.

Бұл жұмыс алтын-мышьяқты концентраттарды мышьяқты уыттылығы аз қалыптарға ауыстырумен қайта өңдеудің өзекті мәселесіне арналған.

Термодинамикалық зерттеулерде арсенопиритті сульфидтеу As_4S_4 және As_2S_3 мышьяк сульфидтерінің түзілуімен әртүрлі тетіктер бойынша өтеді.

Арсенопиритті сульфидтеу кезінде күшәннің (As_2S_3 , As_4S_4) сульфидтік формаларының пайда болуымен жүретін процестер термодинамикалық ықтимал болып табылатыны анықталды, бұл ретте жүйеде оттегінің шектеулі мөлшерінің болуы сульфидтеу реакцияларының ағып кетуінің термодинамикалық мүмкіндігін арттырады.

Алтын-жоғары мышьяқты концентраттың (12 % As) сульфидтеу дәрежесінің пирит шығынына ($T = 870$ К, ұзақтығы 15-45 мин) тәуелділігі, ең жоғары сульфидтеуге шихтада 42-45 % FeS_2 болғанда қол жеткізілетінін көрсетеді.

Алтын-мышьяк көмір концентратын сульфидтік күйдіру технологиясының экономикалық тиімділігіне жобаның рентабельділігінің 100 % жағдайында, жылына 5 тонна Алтын шығарған кезде, жобаның өтелу мерзімі 2,8 жылды құрайды.

ANNOTATION

The Diploma thesis consists of 37 pages including 13 tables and 11 illustration. This work is devoted to the actual problem of processing of gold-arsenic concentrates with the transformation of arsenic into low-toxic forms.

Thermodynamic studies showed that the sulfidation of arsenopyrite may occur by different mechanisms with the formation of arsenic sulfides As_4S_4 and As_2S_3 . It is established that the most thermodynamically probable processes in arsenopyrite sulfidation are those with the formation of arsenic sulfide forms (As_2S_3 , As_4S_4), and the presence of a limited amount of oxygen in the system that increases the thermodynamic possibility of sulfidation reactions.

The dependence of the degree of sulfidation of gold-high-pyrite concentrate (12 % As) on the pyrite flow rate ($T = 870 \text{ K}$, duration 15-45 min) shows that the maximum sulfidation is achieved when the content of FeS_2 in the charge of 42-45 %.

The economic effect of the technology of sulfide firing of gold-arsenic-coal concentrate is achieved by extracting 98% gold, with 100 % profitability of the project, with an annual output of 5 tons of gold per year, the payback period of the project will be 2.8 years.

СОДЕРЖАНИЕ

	Введение	9
1	Критический анализ технологий сульфидирования мышьякосодержащих соединений	11
2	Термодинамическое обоснование процессов сульфидирования мышьякосодержащих соединений	16
2.1	Анализ фазовых диаграмм мышьяковистых систем	16
2.2	Изучение термодинамических условий протекания возможных реакций взаимодействия мышьяка с соединениями полиметаллического сырья при обжиге	17
3	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ	24
3.1	Сульфидирующий обжиг	24
3.1.1	Исходные материалы	24
3.1.2	Результаты физико-химических исследований объектов исследования	25
3.1.3	Аппаратурное оформление и результаты процесса сульфидирующего обжига	30
	Заключение	33
	Список использованной литературы	34

ВВЕДЕНИЕ

Современное состояние научно-технической проблемы. В современных условиях увеличения объемов производства золота горнодобывающая промышленность вынуждена вовлекать в переработку труднообогатимое мышьякосодержащее (арсенопиритное) сырье и как сопутствующий компонент извлекать мышьяк из недр в составе добываемых руд. Наиболее важной проблемой в технологии комплексной переработки полупродуктов металлургического производства является удаление, обезвреживание, захоронение или использование мышьяка. Промышленное использование мышьяка и его соединений не превышает 1,5 % от количества, поступившего с сырьем на предприятия цветной металлургии, а обезвреживание или захоронение мышьяковых продуктов ввиду высокой их токсичности связано с большими затратами. Установлено, что основное количество мышьяка поступает на предприятия отрасли с медными и золотосодержащими концентратами - 52,4 % от всего количества [1-5].

В золотодобывающей отрасли мышьяк, в основном, представлен в форме арсенопирита и частично арсенатов кальция и железа и накапливается в хвостохранилищах и отвалах обогатительных фабрик. Мышьяк в хвостохранилищах золотоизвлекающих фабрик находится в устойчивой форме арсенопирита, скородита и в экологическом плане безопасен. Арсенопирит, скородит и другие малорастворимые в воде соединения мышьяка, находясь в хвостоотстойниках и отвалах в тонкодисперсной форме в смеси с солями, реагентами обогатительных фабрик и в условиях подвижности кислотно-щелочного и кислородного баланса среды, претерпевают окисление, растворяются в фильтрующихся водах и загрязняют окружающую среду. Так, например, наличие в отвалах карбонатов, гидроксида кальция способствует раскислению арсенопирита и вымыванию мышьяка фильтрующимися водами [2-10].

При технологическом переделе мышьяк переходит практически во все твердые продукты обжига, а также концентрируется в отходящих газах и сточных водах. Поэтому проблема вывода мышьяка, значительно усложняющего технологию извлечения металлов, загрязняющего окружающую среду, является весьма актуальной задачей.

Из отходов мышьяка в естественных условиях устойчивы и могут складироваться без захоронения арсениды железа, скородит и сульфиды мышьяка. Последние являются наиболее концентрированными по содержанию основного компонента и компактны по объему. Они относятся к IV классу опасности [11-14].

Актуальность работы: Анализ методик показывает, что они имеют существенные недостатки: сложное технологическое оборудование; использование в качестве сульфидизатора чистого пирита, дорогостоящей серы и необходимость дополнительного процесса до окисления остаточной серы на

выходе огарка из печи; недостаточное вскрытие арсенопирита и выделение из него мелкого и тонкого золота и неполное удаление мышьяка. Получаемые отвальные материалы, содержат арсенаты кальция или железа, которые при хранении растворяются и загрязняют окружающую среду. В связи с этим актуальным является изучение сульфидирующего обжига золотомышьяковых концентратов.

Цель: термодинамическое обоснование сульфидирующего обжига золотомышьяковых концентратов.

Объект исследования:

- 1) маломышьяковый флотационный концентрат Бакырчикского месторождения (2,4 % As);
- 2) высокомышьяковый флотационный концентрат Бакырчикского месторождения (12 % As);
- 3) высокомышьяковый флотационный концентрат Саякского месторождения (39 % As);
- 4) лениногорский пиритный концентрат;
- 5) каменный уголь.

Задачи работы:

- термодинамическое моделирование сульфидирующего обжига арсенопирита с помощью программы HSC;
- проведение сульфидирующего обжига, с выводом мышьяка в возгоны в сульфидной форме.

Научная новизна: установлено, что при сульфидировании арсенопирита наиболее термодинамически вероятными являются процессы, идущие с образованием сульфидных форм мышьяка (As_2S_3 , As_4S_4), причем присутствие в системе ограниченного количества кислорода повышает термодинамическую возможность протекания реакций сульфидирования.

Зависимость степени сульфидирования золото-высокомышьяковистого концентрата (12 % As) от расхода пирита ($T = 870 \text{ K}$, продолжительность 15-45 мин), показывает, что максимальное сульфидирование достигается при содержании FeS_2 в шихте 42-45 %.

Теоретическая основа – анализ литературных данных, научные отчеты, монографии.

Методологическая основа – химический, рентгенофазовый анализы, термодинамический анализ.

Практическая база написания – НАО КазННТУ имени К.И. Сатпаева

Обоснованием для написания работы послужили выполненные дипломантом эксперименты и лабораторные испытания, которые показали принципиальную возможность осуществления предлагаемой технологии. Дипломная работа выполнялась в рамках проекта ГФ АР05134217 «Обоснование и разработка технологии переработки золото-мышьяково-угольных концентратов».

1 Критический анализ технологий сульфидирования мышьякосодержащих соединений

Для переработки упорных сульфидных руд эндогенных месторождений (пирит-арсенопиритных) часто применяется схема обжига с последующим цианированием огарков. Используется также способ автоклавного вскрытия сульфидов и перевод их в раствор. Извлечение золота из растворов производится в основном способом цементации, сорбции на углях и ионообменных смолах. Для концентрирования растворов используются методы электролитического извлечения золота. Доводка продукции до валютной чистоты производится методами аффинажа (обработка расплавленного металла химическими реагентами для отделения примесей, переплавка с флюсами; растворение примесей кислотами или их смесью; электролиз) [1, 14].

Руды, характеризующиеся тонкой вкрапленностью золота, подвергают флотации, извлекая при этом в концентрат золотосодержащие сульфиды и мелкое свободное золото. Концентрат перерабатывают различными методами, которые можно разделить на гидрометаллургические и пирометаллургические.

Гидрометаллургические методы. Гидрометаллургические методы можно разделить на две группы: методы предварительного выделения мышьяка с последующей металлургической переработкой золотосодержащего продукта и методы непосредственного извлечения золота из концентратов. Известны различные методы предварительной деарсенации - химическое, бактериальное и автоклавное окисление. Вариант азотнокислого окисления пиритных и арсенопиритных золотосодержащих концентратов не нашел промышленного применения из-за сложностей с газоулавливанием и регенерацией азотной кислоты, большого расхода кислоты, применения кислотоупорной аппаратуры.

Пирометаллургические методы. К пирометаллургическим методам предварительной деарсенации упорных золотомышьяковых материалов относится обжиг - окислительный, окислительно-хлорирующий, восстановительно - хлорирующий, окислительно-сульфидизирующий, диссоциирующий. Окислительный обжиг является подготовительной операцией перед цианированием или плавкой. Одностадийный окислительный обжиг не позволяет достаточно полно вывести мышьяк (образуется значительное количество арсената железа) и, вследствие этого, последующее цианирование не дает удовлетворительных результатов по извлечению золота. Для устранения этих недостатков было предложено проводить обжиг в две стадии: на I стадии - температура 450-500 °С, на II - 580-620 °С. На первой стадии обжига извлечение мышьяка в возгоны - 80-85 %, сера практически полностью остается в огарке. На второй стадии степень удаления серы - 95-97 %.

Переработка золотосодержащих рудных концентратов. Большинство существующих технологических схем переработки различных типов золотых руд включают получение двух продуктов — гравитационных и флотационных

концентратов, характеризующихся сравнительно низким содержанием золота — от 40 г/т до нескольких килограммов.

Таблица 1 - Заводы по обжигу упорного золотосодержащего сырья в мире

№	Завод	Страна	Компания	Сырье	Мощность, т/сут	Год пуска завода
1	2	3	4	5	6	7
1	Gidji/W.A. KCGr	Австралия	Barrick/Ne wmont	концентрат с повышенным содержанием Те	1150	1987
2	Kanowna Belle	Австралия	Barrick/Ne wmont	концентрат (As)		1994
3	Carlin	США	Newmont	руда	7680	1994
4	TonglIng	Китай	Tongling Nonferrous	концентрат	150	1997
5	Goldstrike	США	Barrick/Ne wmont	руда	11600	2000
6	Oongfang	Китай	Dongfang smelting	концентрат (As)	200	2004
7	Syama	Мали	Resolute Gold	концентрат	590	2007
8	Tanjiansha	Китай	Eldorado Gold	концентрат (As)		2008
9	Tongguan	Китай	Tongguan	концентрат (As)	200	2010

Основные показатели заводов представлены в таблице 2

Таблица 2 – Показатели заводов

№	Предприятие	Производительность по концентрату, т/сут	Число стадий обжига	Содержание в концентрате			Извлечение золота из огарка, %	Содержание золота в хвостах цианирования, г/т
				Au, г/т	S, %	As, %		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Дални (Зимбабве)	25	1	10-90	22	4,5-6	95-97	4,9
2	Джайент Йеллоунайф Майнз (Канада)	195	2	127	20,1	9,3	93,7	8,0
3	Диккенсон (Канада)	12-15	1	69	18,9	11	8	17
4	Кохинор Виланс (Канада)	1	1	170	18,4	6,3	94,7	13,9
5	Кемпбелл-Ред-Лейк (Канада)	60	2	2215	20,5	6,5	97,3	7,9
6	Голден Сайк (США)	40	1	157	23,9	-	97,5	4,8
7	Гетчелл (США)	1500	1	7	3,6	2,8	80	1,4
8	Бетти (Канада)	100-125	1	26	16	2,3	92	3
9	Джардин (США)	20-40	2	64	20	38	60	39,2

Золото–мышьяковые углистые концентраты отличаются особой упорностью. Золото в них связано с арсенопиритом, а присутствующие в концентрате углистые сланцы обладают высокой сорбционной активностью по отношению к золотоцианистым комплексам. Схема переработки этих концентратов предусматривает предварительное удаление части углистых сланцев флотацией, бактериальное выщелачивание хвостов флотации и цианирование остатков выщелачивания.

Основное количество мышьяка переводят в малотоксичные соединения для складирования в хвостохранилищах. Обжиг является экономичным способом переработки упорных золотосодержащих руд, однако его эффективность снижается при необходимости жесткого контроля за выбросами SO_2 и As_2O_3 .

Экономические показатели рынка золота.

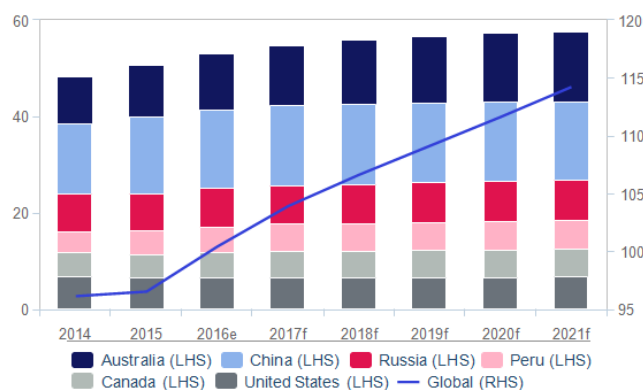


Рисунок 1 – Добыча золота и глобальное производство золота (moz)

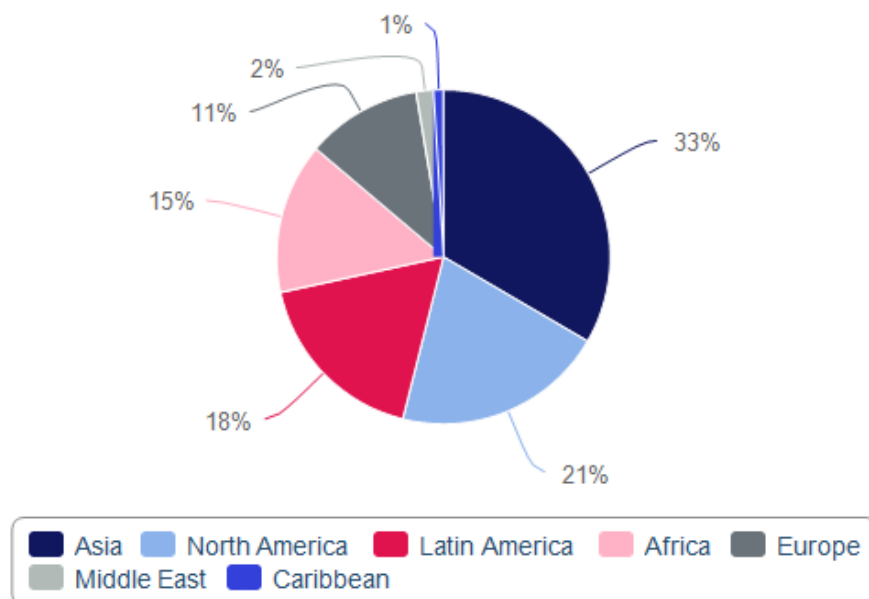


Рисунок 2 – Производство золота по регионам (%)

На рисунке 3 представлен прогноз по ценам за унцию золота и производство золота в млн.унциях.

	BMI Gold Forecasts							
	2014	2015	2016e	2017f	2018f	2019f	2020f	2021f
Gold, USD/oz	1,265.6	1,160.0	1,248.0	1,250.0	1,350.0	1,400.0	1,425.0	1,450.0
Gold price, ave, % y-o-y	-10.2	-8.3	7.6	0.2	8.0	3.7	1.8	1.8
Global Gold Mine Production, moz	96.1	99.7	99.7	102.9	105.9	108.6	111.2	113.8
Global Gold Mine Production Volumes, % y-o-y	6.8	3.7	0.0	3.3	2.8	2.6	2.4	2.4

e/f = BMI estimate/forecast. Source: National sources, USGS, Bloomberg, BMI

Рисунок 3 – Прогноз по ценам за унцию золота и производство золота в млн. унциях

На рисунках 4 и 5 представлены текущие цены на золото в Казахстане.

График цен на Золото за 30 дней в Казахстанских Тенге (KZT)

Дата	Цена (по закрытию торгов)	Ед. Изм.	Изменение	
07.06.18	13 834,73	Грамм	-74,87	-0,54 %
	430 308,29	Унция	-2 328,68	
	13 834 732,65	Килограмм	-74 868,93	



Рисунок 4 – График цен на золото в тенге на июнь 2018 года

График цен на Золото за 30 дней в Долларах США (USD)

Дата	Цена (по закрытию торгов)	Ед. Изм.	Изменение	
07.06.18	41,70	Грамм	-0,50	-1,19 %
	1 297,13	Унция	-15,66	
	41 703,54	Килограмм	-503,32	



Рисунок 5 – График цен на золото в долларах США на июнь 2018 года

2 Термодинамическое обоснование процессов сульфидирования мышьякосодержащих соединений

2.1 Анализ фазовых диаграмм мышьяковистых систем

Цель наших исследований заключалась в том, чтобы на основании построения и анализа диаграмм парциальных давлений мышьякосодержащих систем изучить термодинамические условия протекания возможных реакций взаимодействия мышьяка с основными составляющими полиметаллического сырья в условиях обжига, определить области устойчивого существования различных мышьякосодержащих соединений в исследуемых системах и дать рекомендации по некоторым технологическим параметрам сульфидирующего обжига, позволяющим сконцентрировать мышьяк в газовой фазе в сульфидных формах.

В системе Fe-As-S мышьякосодержащими фазами являются арсениды железа и сульфоарсенид, отвечающий составу арсенопирита FeAsS . Образование интерметаллидов мышьяка и железа протекает при очень малых давлениях мышьяка, что говорит об их высокой устойчивости. Область существования арсенопирита в изучаемом интервале температуры ограничена весьма узкими пределами значений серного потенциала. Уже при давлениях серы более 0,1–1 Па FeAsS разлагается на сульфиды железа с выделением мышьяка в газовую фазу. Это согласуется с практическими данными и подтверждает то положение, что повышение серного потенциала в атмосфере печи способствует разложению арсенопирита.

В системе Ca-As-S образуется одна устойчивая фаза – сульфид кальция CaS .

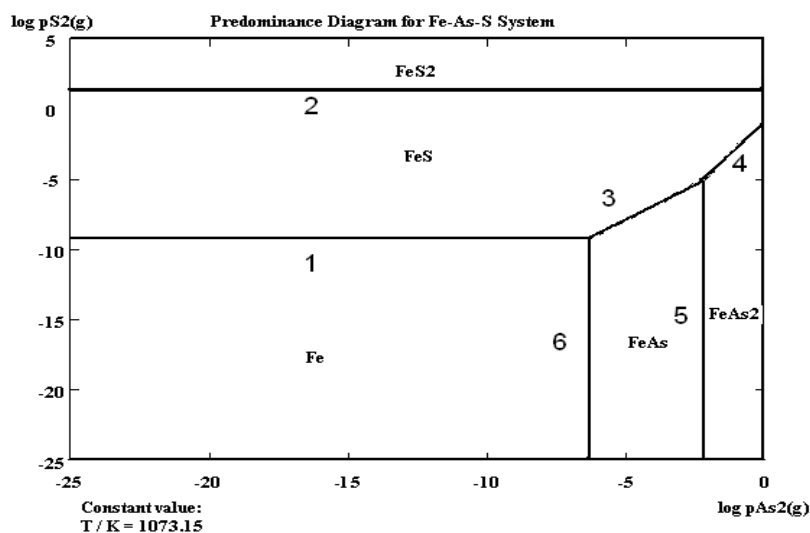


Рисунок 5 – Диаграмма парциальных давлений системы Fe – As – S

Из сравнения величин парциальных давлений серы и мышьяка видно, что они примерно одинаково активны по отношению к железу. Образование арсенидов железа требует меньшего давления мышьяка, что говорит о более высокой термодинамической устойчивости первых.

Области стабильного существования тιοарсенидов и тιοарсенатов железа в исследуемом температурном интервале на диаграммах отсутствуют, поскольку эти соединения термически не устойчивы и при нагревании выше 600 °С разлагаются на простые сульфиды.

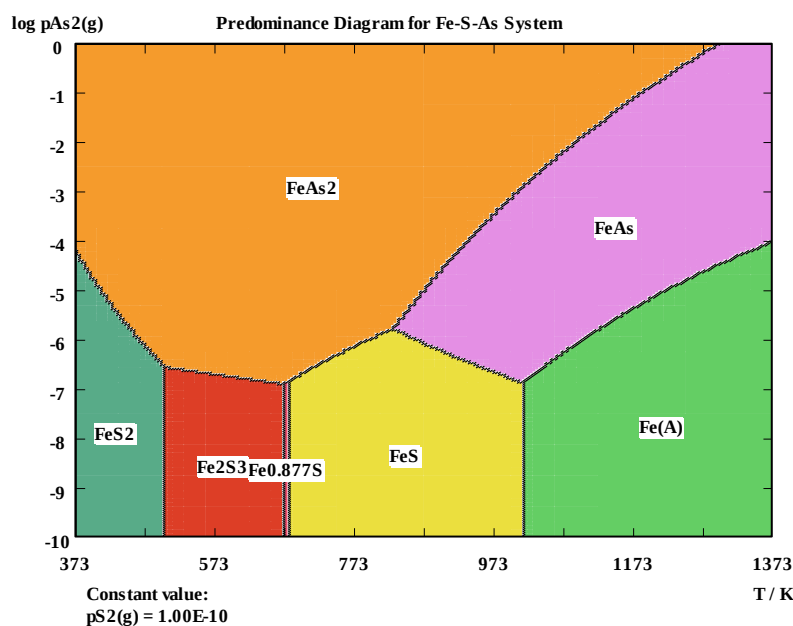


Рисунок 6 – Диаграмма парциальных давлений системы Fe – As – S в координатах $\log P_{As_2}$ – T при $P_{S_2} 1 \cdot 10^{-5}$ Па

В сульфидных системах с повышением температуры и при большом парциальном давлении мышьяка преобладающими фазами являются арсениды железа. На рисунке 6 в системе Fe–As–S при повышении температуры с низким давлением мышьяка высшие сульфиды железа диссоциируют с образованием низших сульфидов железа, а затем до металлического железа.

При повышении парциального давления мышьяка в газовой фазе образуются арсениды железа FeAs₂ и FeAs. Первый образуется при температурах до 600 – 700 °С, а второй при более высоких температурах.

2.2 Изучение термодинамических условий протекания возможных реакций взаимодействия мышьяка с соединениями полиметаллического сырья при обжиге

В работе выполнено термодинамическое обоснование сульфидирования мышьяксодержащих соединений

Таблица 3 – Расчет термодинамических параметров сульфидирования мышьяксодержащих соединений

№	FeAsS+0.5S2(g)=FeS+0.25As4S4					
	T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
	K	kcal	cal/K	kcal		
1	2	3	4	5	6	7
1	273.15	-38.029	-27.157	-30.611	3.12E+24	24.495
2	373.15	-37.73	-26.279	-27.924	2.27E+16	16.356
3	473.15	-36.616	-23.59	-25.454	5.73E+11	11.758
4	573.15	-35.724	-21.91	-23.166	6.83E+08	8.834
5	673.15	-34.913	-20.591	-21.053	6.85E+06	6.836
6	773.15	-34.404	-19.884	-19.031	2.40E+05	5.38
7	873.15	-34.02	-19.415	-17.068	1.87E+04	4.272
8	973.15	-33.737	-19.108	-15.143	2.52E+03	3.401
9	1073.15	-33.532	-18.907	-13.243	4.98E+02	2.697
10	1173.15	-33.382	-18.772	-11.359	1.31E+02	2.116
11	1273.15	-33.263	-18.675	-9.487	4.25E+01	1.629
	FeAsS+0.75S2(g)=FeS+0.5As2S3					
	T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
	K	kcal	cal/K	kcal		
1	273.15	-48.421	-35.979	-38.594	7.62E+30	30.882
2	373.15	-48.082	-34.973	-35.032	3.31E+20	20.52
3	473.15	-46.911	-32.155	-31.697	4.39E+14	14.642
4	573.15	-46.347	-31.071	-28.538	7.64E+10	10.883
5	673.15	-41.925	-23.607	-26.034	2.84E+08	8.453
6	773.15	-41.155	-22.539	-23.73	5.11E+06	6.708
7	873.15	-40.513	-21.756	-21.517	2.43E+05	5.386
8	973.15	-39.974	-21.17	-19.372	2.24E+04	4.351
9	1073.15	-39.514	-20.72	-17.278	3.30E+03	3.519
10	1173.15	-39.111	-20.361	-15.225	6.86E+02	2.837
11	1273.15	-38.742	-20.059	-13.204	1.85E+02	2.267
	FeAsS+1.25S2(g)+O2(g)=FeS+0.5As2S3+SO2(g)					
	T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
	K	kcal	cal/K	kcal		
1	273.15	-134.695	-52.829	-120.265	1.71E+96	96.233
2	373.15	-134.477	-52.207	-114.996	2.28E+67	67.358
3	473.15	-133.381	-49.569	-109.928	6.03E+50	50.78
4	573.15	-132.851	-48.552	-105.024	1.12E+40	40.05
5	673.15	-128.426	-41.084	-100.771	5.25E+32	32.72
6	773.15	-127.633	-39.983	-96.72	2.20E+27	27.343
7	873.15	-126.956	-39.159	-92.765	1.66E+23	23.221
8	973.15	-126.376	-38.529	-88.882	9.18E+19	19.963
9	1073.15	-125.872	-38.035	-85.055	2.10E+17	17.323

Продолжение таблицы 3

№	T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
	K	kcal	cal/K	kcal		
10	1173.15	-125.421	-37.633	-81.272	1.39E+15	15.142
11	1273.15	-125.002	-37.29	-77.526	2.04E+13	13.309
FeAsS+FeS2=2FeS+0.25As4S4						
№	T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
	K	kcal	cal/K	kcal		
1	273.15	-6.279	1.806	-6.772	2.62E+05	5.419
2	373.15	-5.73	3.42	-7.006	1.27E+04	4.104
3	473.15	-3.626	8.502	-7.649	3.41E+03	3.533
4	573.15	-2.323	10.972	-8.611	1.92E+03	3.284
5	673.15	-1.252	12.724	-9.817	1.54E+03	3.188
6	773.15	-0.718	13.467	-11.13	1.40E+03	3.146
7	873.15	-0.362	13.902	-12.5	1.35E+03	3.129
8	973.15	-0.132	14.152	-13.904	1.33E+03	3.123
9	1073.15	0.018	14.299	-15.327	1.32E+03	3.122
10	1173.15	0.137	14.405	-16.763	1.33E+03	3.123
11	1273.15	0.272	14.516	-18.208	1.34E+03	3.126
FeAsS+1.5FeS2=2.5FeS+0.5As2S3						
	T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
	K	kcal	cal/K	kcal		
1	273.15	-0.796	7.465	-2.835	1.85E+02	2.268
2	373.15	-0.082	9.574	-3.655	1.38E+02	2.141
3	473.15	2.574	15.984	-4.989	2.02E+02	2.305
4	573.15	3.755	18.252	-6.706	3.61E+02	2.557
5	673.15	8.567	26.366	-9.181	9.57E+02	2.981
6	773.15	9.374	27.487	-11.878	2.28E+03	3.358
7	873.15	9.975	28.221	-14.665	4.69E+03	3.671
8	973.15	10.434	28.719	-17.514	8.58E+03	3.934
9	1073.15	10.811	29.089	-20.405	1.43E+04	4.156
10	1173.15	11.168	29.406	-23.33	2.22E+04	4.347
11	1273.15	11.561	29.728	-26.286	3.26E+04	4.513
FeAsS+0.75FeS2+0.375O2(g) = 1.75FeS+0.25As2S3+0.2As2O3						
	T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
	K	kcal	cal/K	kcal		
1	273.15	-46.646	-14.886	-42.579	1.18E+34	34.071
2	373.15	-46.186	-13.542	-41.133	1.24E+24	24.093
3	473.15	-44.303	-9	-40.045	3.15E+18	18.498
4	573.15	-43.412	-7.29	-39.234	9.16E+14	14.962
5	673.15	-39.298	-0.344	-39.066	4.84E+12	12.685
6	773.15	-38.674	0.523	-39.079	1.12E+11	11.047
7	873.15	-38.22	1.078	-39.161	6.35E+09	9.803
8	973.15	-37.89	1.436	-39.288	6.67E+08	8.824
9	1073.15	-37.643	1.679	-39.444	1.08E+08	8.034

Продолжение таблицы 3

10	1173.15	-37.435	1.864	-39.622	2.41E+07	7.382
11	1273.15	-37.226	2.035	-39.817	6.85E+06	6.835
$\text{FeAsS} + 2\text{FeS}_2 + \text{O}_2(\text{g}) = 3\text{FeS} + 0.25\text{As}_4\text{S}_4 + \text{SO}_2(\text{g})$						
№	T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
	K	kcal	cal/K	kcal		
1	273.15	-60.801	13.918	-64.603	4.94E+51	51.694
2	373.15	-60.125	15.884	-66.052	4.89E+38	38.689
3	473.15	-57.106	23.181	-68.074	2.79E+31	31.446
4	573.15	-55.427	26.372	-70.542	7.96E+26	26.901
5	673.15	-54.092	28.562	-73.318	6.40E+23	23.806
6	773.15	-53.51	29.372	-76.219	3.52E+21	21.547
7	873.15	-53.147	29.816	-79.181	6.62E+19	19.821
8	973.15	-52.93	30.052	-82.176	2.86E+18	18.456
9	1073.15	-52.789	30.19	-85.188	2.24E+17	17.35
10	1173.15	-52.654	30.311	-88.213	2.72E+16	16.435
11	1273.15	-52.453	30.475	-91.252	4.63E+15	15.666
$\text{FeAsS} + 2.5\text{FeS}_2 + \text{O}_2(\text{g}) = 3.5\text{FeS} + 0.5\text{As}_2\text{S}_3 + \text{SO}_2(\text{g})$						
	T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
	K	kcal	cal/K	kcal		
1	273.15	-55.318	19.577	-60.666	3.49E+48	48.543
2	373.15	-54.477	22.039	-62.701	5.32E+36	36.726
3	473.15	-50.906	30.662	-65.414	1.65E+30	30.217
4	573.15	-49.349	33.653	-68.637	1.49E+26	26.174
5	673.15	-44.273	42.204	-72.682	3.98E+23	23.599
6	773.15	-43.417	43.393	-76.967	5.73E+21	21.758
7	83.1	-42.81	44.135	-81.346	2.31E+20	20.363
8	973.15	-42.364	44.62	-85.785	1.85E+19	19.267
9	1073.15	-41.996	44.98	-90.266	2.42E+18	18.384
10	1173.15	-41.623	45.311	-94.78	4.55E+17	17.658
11	1273.15	-41.163	45.687	-99.33	1.13E+17	17.052

В целом, расчеты показывают, что при сульфидировании арсенопирита наиболее термодинамически вероятными являются процессы, идущие с образованием сульфидных форм мышьяка (As_2S_3 , As_4S_4), причем присутствие в системе ограниченного количества кислорода повышает термодинамическую возможность протекания реакций сульфидирования.

Влияние температуры на равновесие наиболее термодинамически вероятных реакций, идущих с получением сульфидного мышьяка незначительное. При повышении температуры с 573 до 1073 К отрицательное значение ΔG_T^0 снижается для реакции на 17 %.

Сульфидирование арсенопирита может протекать по различным механизмам с образованием сульфидов мышьяка As_4S_4 и As_2S_3 .

В результате сульфидирования арсената кальция может образовываться

нелетучие (арсениды, арсенаты и оксиды железа) и летучие соединения мышьяка (As_4S_4 , As_2S_3 , As_2O_3).

Взаимодействие арсената кальция с сульфидизаторами без кислорода термодинамически маловероятно. В присутствии же кислорода равновесие реакции сульфидирования $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ смещается в сторону образования сульфидов мышьяка (As_4S_4 и As_2S_3).

Выполнены диаграммы фазового состояния систем Me-S-As.

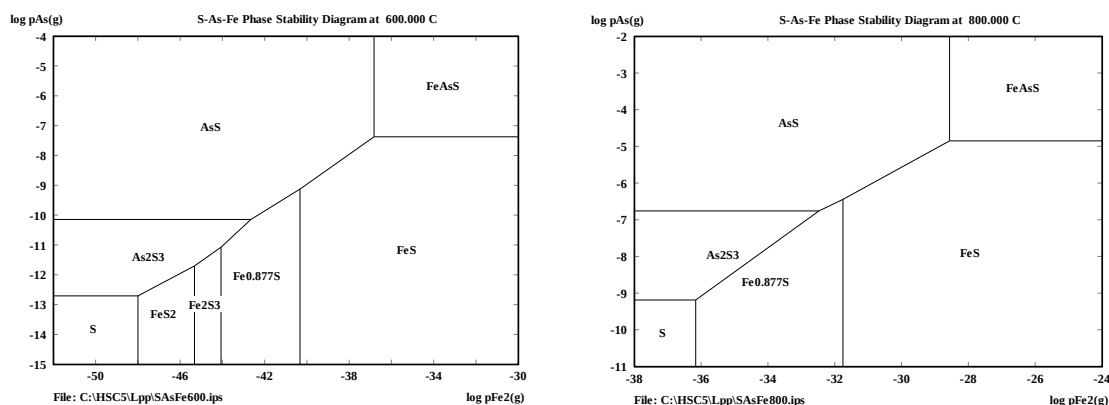


Рисунок 7 - Диаграмма фазового состояния системы S-As-Fe

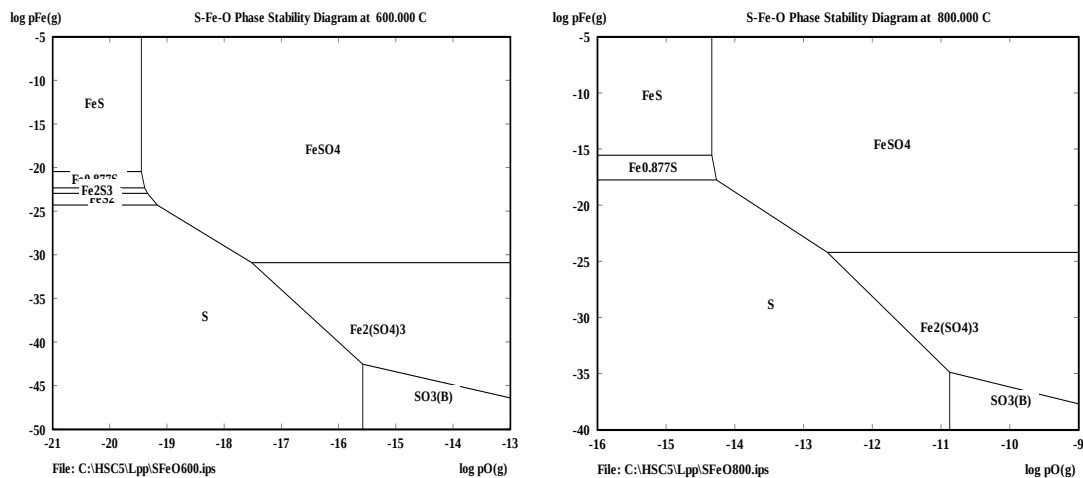


Рисунок 8 - Диаграмма фазового состояния системы S-Fe-O

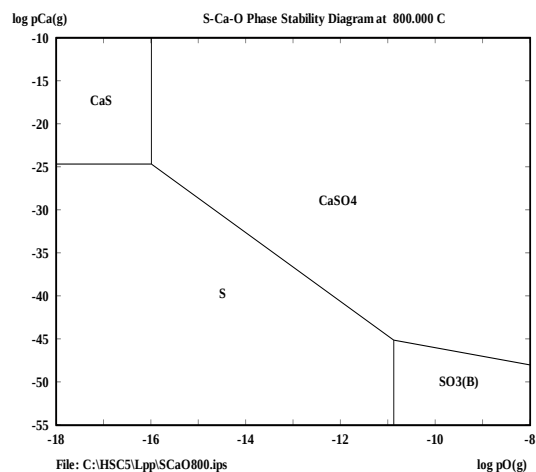
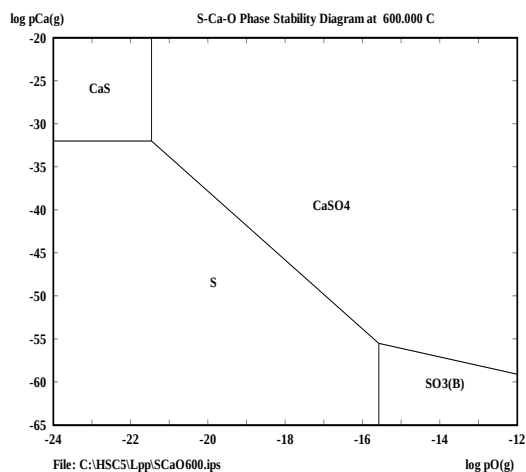


Рисунок 9- Диаграмма фазового состояния системы S-Ca-O

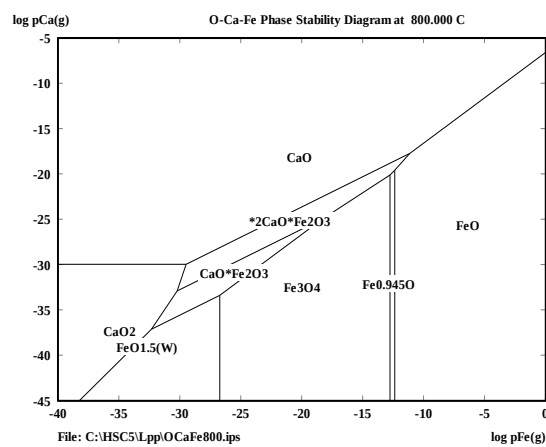
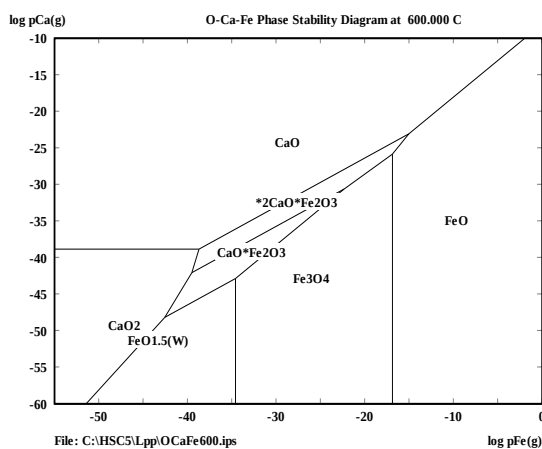


Рисунок 10 - Диаграмма фазового состояния системы O-Ca-Fe

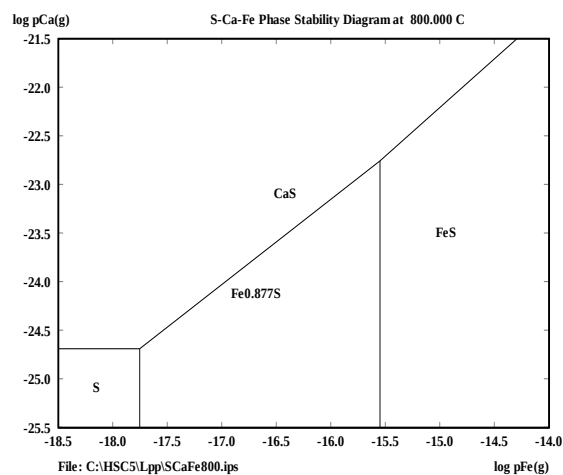
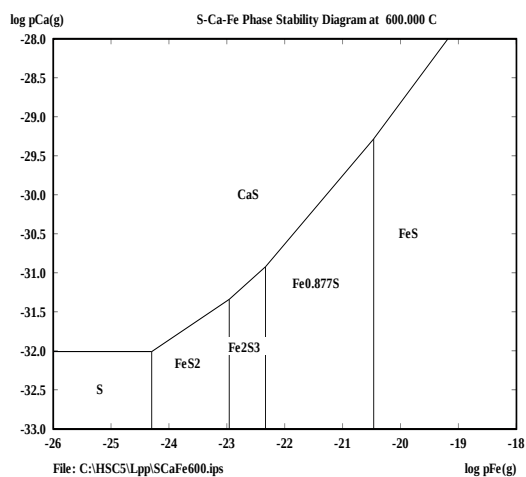


Рисунок 11 - Диаграмма фазового состояния системы S-Ca-Fe

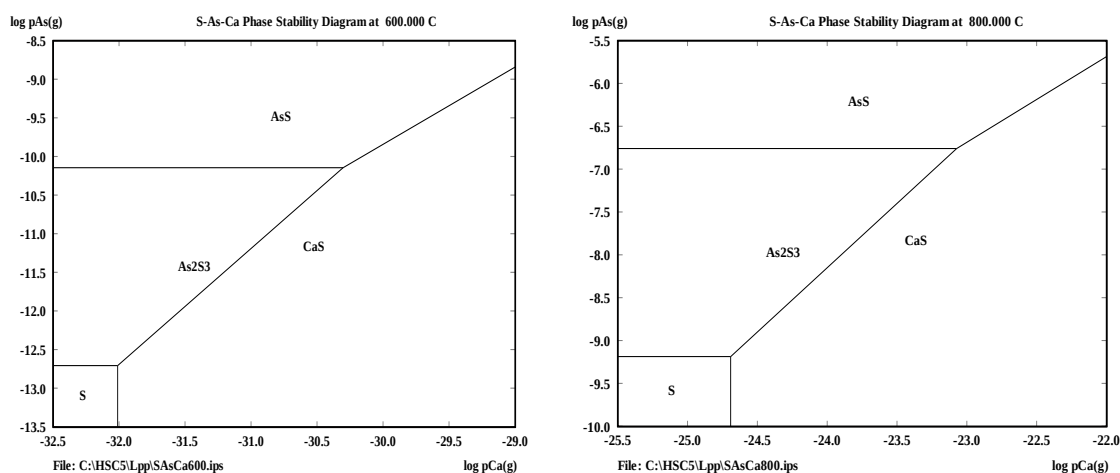


Рисунок 12 - Диаграмма фазового состояния системы S-As-Ca

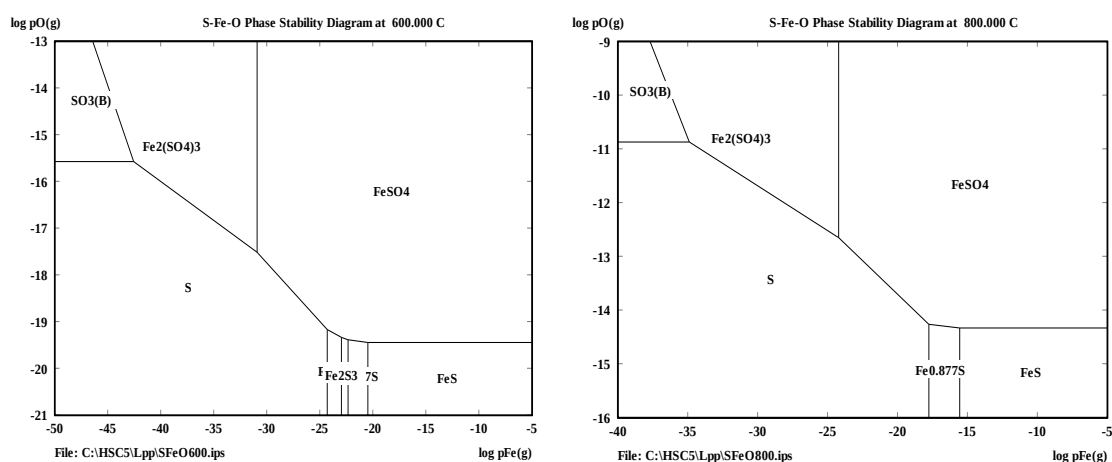


Рисунок 13 - Диаграмма фазового состояния системы S-Fe-O

Установлено, что для решения задачи максимальной отгонки мышьяка в основном в сульфидных формах целесообразно использовать пирротинизирующий деарсенирующий обжиг при повышенном серном потенциале, что является наиболее приемлемым вариантом с точки зрения предотвращения образования арсенидов и арсенатов металлов, а также вывода мышьяка в экологически целесообразных формах.

Установлено, что при сульфидировании арсенопирита наиболее термодинамически вероятными являются процессы, идущие с образованием сульфидных форм мышьяка (As₂S₃, As₄S₄), причем присутствие в системе ограниченного количества кислорода повышает термодинамическую возможность протекания реакций сульфидирования.

3 Экспериментальные исследования

3.1 Сульфидирующий обжиг

3.1.1 Исходные материалы

Для исследований были взяты концентраты ТОО Казцинк, АО Бакырчикский ГОК.

Определение состава исходных проб. Для исследований были выбраны следующие материалы:

- 1) маломышьяковый флотационный концентрат Бакырчикского месторождения (2,4 % As);
- 2) высокомышьяковый флотационный концентрат Бакырчикского месторождения (12 % As);
- 3) высокомышьяковый флотационный концентрат Саякского месторождения (39 % As);
- 4) лениногорский пиритный концентрат;
- 5) каменный уголь.

Саякский концентрат, содержащий 39 % мышьяка, добавлялся в шихту обжига для получения смесей с различным содержанием мышьяка. Химический состав используемых материалов приведен в таблице 4.

Крупность исследуемых продуктов в экспериментах – 0,1 мм. Среднее содержание Au в Бакырчикской руде – 6,9 г/т.

Целью проводимых исследований являлось уточнение технологических параметров деарсенирующего обжига золотомышьякового концентрата, таблицы 4 и 5.

Таблица 4 – Содержание основных компонентов в материалах, используемых для обжига

	Наименование материала	Содержание компонентов, %					
		Cu	Fe	Zn	C	S	As
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Маломышьяковистый Бакырчикский концентрат	0.05	17.64	–	13	5.4	2.4
2	Высокомышьяковистый Бакырчикский концентрат	0.11	24.5	–	–	18,1	12.0
3	Саякский концентрат	0.93	31.3	0.12	–	17.6	39
4	Лениногорский пиритный концентрат	0.4	40	–	–	46.7	–
5	Каменный уголь	–	–	–	71.0	2.1	–

Таблица 5 - Фазовый и химический состав концентрата

	Элементы	Минералы		Породообразующие	Углистые сланцы и органические составляющие	Золото г/т	Прочие	всего
		FeAsS	FeS ₂					
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	S	2,58	9,44					12,02
2	As	6,02						6,02
3	Fe	4,49	8,23	1,53				14,25
4	C				12,67			12,67
5	SiO ₂			31,5				31,5
6	Al ₂ O ₃			13,224				13,24
7	Au					71		
8	Прочие						10,3	10,3
9	Всего	13,09	17,67	46,27	12,67	-	10,3	100

3.1.2 Результаты физико-химических исследований объектов исследования

Исходный золото-мышьяково-угольный концентрат Бакырчикского месторождения с высоким и низким содержанием мышьяка исследовался рентгенодифрактометрическим анализом. Рентгенодифрактометрический анализ проведен на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 с $Cu_{K\alpha}$ – излучением, β -фильтр. Условия съемки дифрактограмм: $U=35$ кВ; $I=20$ мА; съемка $\theta-2\theta$; детектор 2 град/мин. Рентгенофазовый анализ на полуколичественной основе выполнен по дифрактограммам порошковых проб с применением метода равных навесок и искусственных смесей. Определялись количественные соотношения кристаллических фаз. Интерпретация дифрактограмм проводилась с использованием данных картотеки ICDD: база порошковых дифрактометрических данных PDF2 (Powder Diffraction File) и дифрактограмм чистых от примесей минералов. Для основных фаз проводился расчет содержания. Возможные примеси, идентификация которых не может быть однозначной из-за малых содержаний и присутствия только 1-2 дифракционных рефлексов или плохой окристаллизованности, пропущены в таблице 6, в которой указаны наиболее значимые межплоскостные расстояния элементов.

Образец N 1 – содержание мышьяка до 2,4 %, образец N 11 - содержание мышьяка до 12,0 %. Установлены межплоскостные расстояния и фазовый состав образца N 1, таблица 6, рисунок 13.

Таблица 6 - Межплоскостные расстояния и фазовый состав образца N 1

№	$d, \text{\AA}$	$I \%$	минерал
1	2	3	4
1	10.10952	14.7	слюда
2	4.25926	18.7	кварц
3	3.34522	100.0	кварц
4	2.89774	9.4	ДОЛОМИТ
5	2.45721	9.3	кварц
6	2.28088	7.4	кварц
7	2.23691	7.3	кварц
8	2.12677	8.0	кварц
9	1.81769	11.8	кварц

Все приведенные дифракционные пики принадлежат только указанным выше фазам. Отмечены характерные дифракционные рефлексы, позволяющие провести идентификацию присутствующих фаз. На дифрактограмме присутствуют следы каолинита, таблицы 7 и 8, рисунок 14.

Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа

минерал	Формула	Концентрация, %
кварц	SiO_2	83.8
слюда	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	8.9
доломит	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	7.3

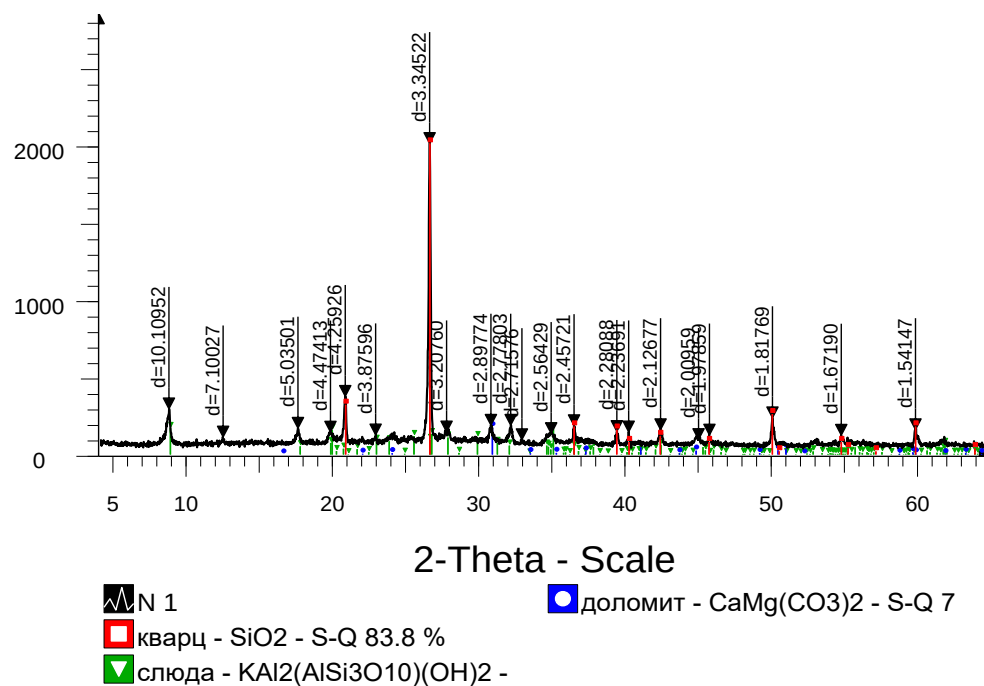


Рисунок 13 - Дифрактограмма образца N 1

Таблица 7 – Результаты рентгенодифрактометрического анализа (поэлементный анализ) образца N 1

№	Спектр	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe	As	Итог
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	Спектр 1	49,04	0,87	0,71	11,73	27,50	0,40	3,64	1,05	0,50	0,02	4,07	0,48	100,0
2	Спектр 2	52,05	0,95	0,88	10,52	25,66	0,40	3,14	1,03	0,55	0,04	4,44	0,34	100,0
3	Спектр 3	49,98	0,77	1,12	10,99	26,36	0,52	3,30	1,90	0,49	0,21	4,02	0,32	100,0
4	Среднее	50,36	0,87	0,90	11,08	26,51	0,44	3,36	1,33	0,51	0,09	4,17	0,38	100,0
5	Станд. Откл-е	1,54	0,09	0,21	0,61	0,92	0,07	0,25	0,50	0,03	0,10	0,23	0,09	
6	Макс.	52,05	0,95	1,12	11,73	27,50	0,52	3,64	1,90	0,55	0,21	4,44	0,48	
7	Мин.	49,04	0,77	0,71	0,52	25,66	0,40	3,14	1,03	0,49	0,02	4,02	0,32	

Таблица 8 – Результаты рентгенодифрактометрического анализа (анализ по минералам) образца N 1

№	Спектр	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	FeO	As ₂ O ₃	Итог
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	Спектр 1	1,20	1,20	22,74	60,79	1,05	4,54	1,52	0,86	0,03	5,41	0,65	100,0
2	Спектр 2	1,37	1,57	21,5	60,69	1,12	4,23	1,60	1,02	0,06	6,31	0,49	100,0
3	Спектр 3	1,08	1,94	21,74	59,69	1,41	4,23	2,83	0,88	0,29	5,47	0,44	100,0
4	Среднее	1,22	1,57	22,00	60,39	1,19	4,33	1,99	0,92	0,13	5,73	0,53	100,0
5	Станд. Откл-е	0,15	0,37	0,64	0,60	0,19	0,18	0,73	0,09	0,14	0,50	0,11	
6	Макс.	1,37	1,94	22,74	60,79	1,41	4,54	2,83	1,02	0,29	6,31	0,65	
7	Мин.	1,08	1,20	21,54	59,69	1,05	4,23	1,52	0,86	0,03	5,41	0,44	

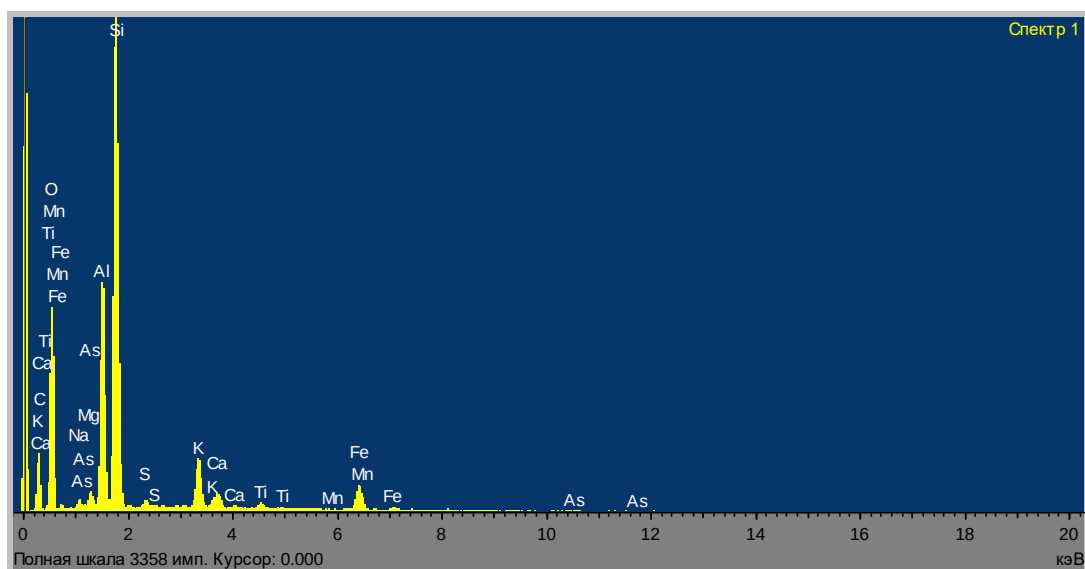


Рисунок 14 – Результаты рентгенодифрактометрического анализа образца N 1

Установлены межплоскостные расстояния и фазовый состав образца N 11, таблица 8, рисунок 15.

Таблица 9 - Межплоскостные расстояния и фазовый состав образца N 11

№	$d, \text{\AA}$	$I \%$	минерал
1	2	3	4
2	10.12551	12.8	слюда
3	4.26238	21.3	кварц
4	3.34508	100.0	кварц
5	2.89821	13.3	ДОЛОМИТ
6	2.45845	11.9	кварц
7	2.28084	9.5	кварц
8	2.23699	8.1	кварц
9	2.19804	5.9	кварц
10	1.98040	6.7	кварц

Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа

минерал	Формула	Концентрация, %
кварц	SiO_2	78.4
доломит	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	11.6
слюда	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	10.0

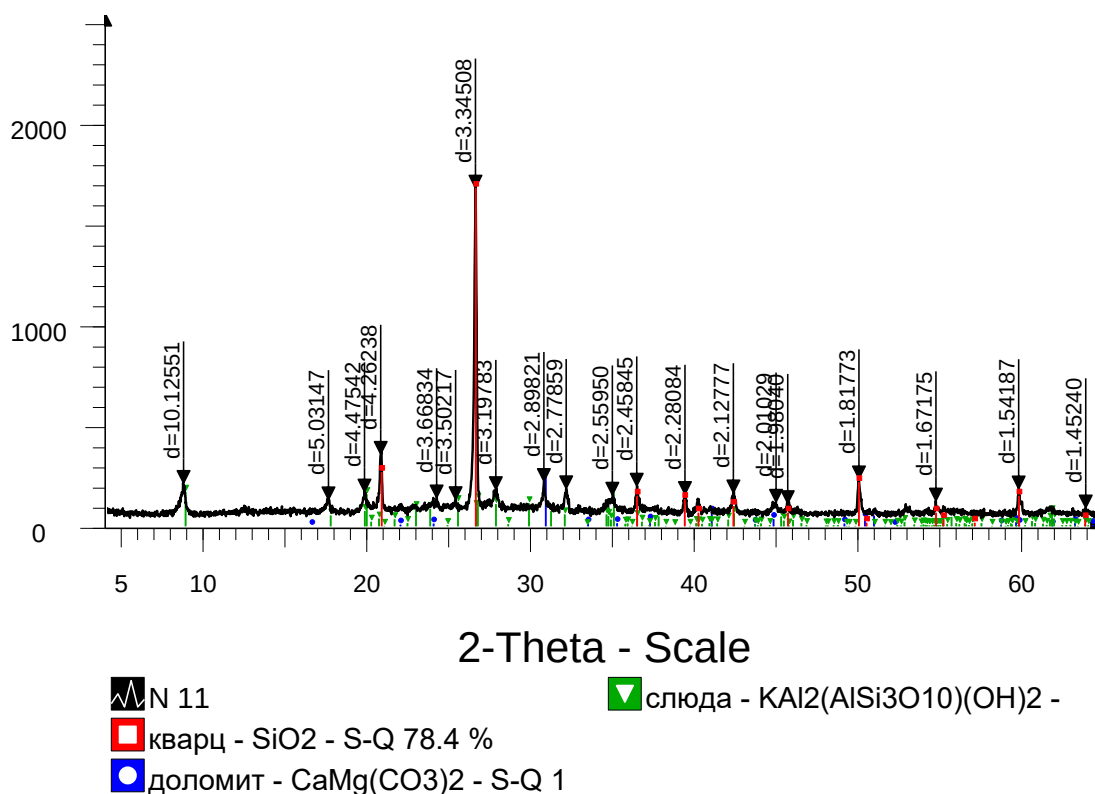


Рисунок 15 - Дифрактограмма образца N 11

Получены результаты элементного и минерального состава образца N11, таблица 10 и 11, рисунок 16.

Таблица 10 – Результаты рентгенодифрактометрического анализа (поэлементный анализ) образца N 11

	Спектр	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe	As	Итог
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	Спектр 1	48,21	0,90	1,34	10,68	25,02	0,32	3,00	1,44	0,55	0,21	8,04	0,29	100,0
2	Спектр 2	47,96	1,02	0,78	10,69	28,62	0,43	3,12	1,49	0,58	0,10	4,76	0,44	100,0
3	Спектр 3	47,69	0,87	0,85	11,35	27,45	0,53	3,56	1,27	0,47	0,07	5,25	0,78	100,0
4	Среднее	47,95	0,93	0,99	10,91	27,03	0,43	3,23	1,40	0,53	0,08	6,02	0,50	100,0
5	Станд. Откл-е	0,26	0,08	0,30	0,38	1,84	0,11	0,29	0,11	0,06	0,14	1,77	0,25	
6	Макс.	48,21	1,02	1,34	11,35	28,62	0,53	3,56	1,49	0,58	0,21	8,04	0,78	
7	Мин.	47,69	0,87	0,78	10,68	25,02	0,32	3,00	1,27	0,47	0,07	4,76	0,29	

Таблица 11 – Результаты рентгенодифрактометрического анализа (анализ по минералам) образца N 11

№	Спектр	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	FeO	As ₂ O ₃	Итог
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	Спектр	1,25	2,30	20,99	56,19	0,85	3,81	2,12	0,96	0,29	10,84	0,40	100,0
2	Спектр	1,38	1,31	20,40	61,98	1,10	3,81	2,11	0,99	0,13	6,20	0,59	100,0
3	Спектр	1,18	1,42	21,69	59,58	1,36	4,35	1,81	0,79	0,09	6,86	1,05	100,0
4	Среднее	1,27	1,68	21,03	59,25	1,10	3,99	2,01	0,91	0,11	7,97	0,68	100,0
5	Станд. отклонение	0,10	0,54	0,65	2,91	0,26	0,31	0,18	0,10	0,19	2,51	0,33	
6	Макс.	1,38	2,30	21,69	61,98	1,36	4,35	2,12	0,99	0,29	10,84	1,05	
7	Мин.	1,18	1,31	20,40	56,19	0,85	3,81	1,81	0,79	0,09	6,20	0,40	

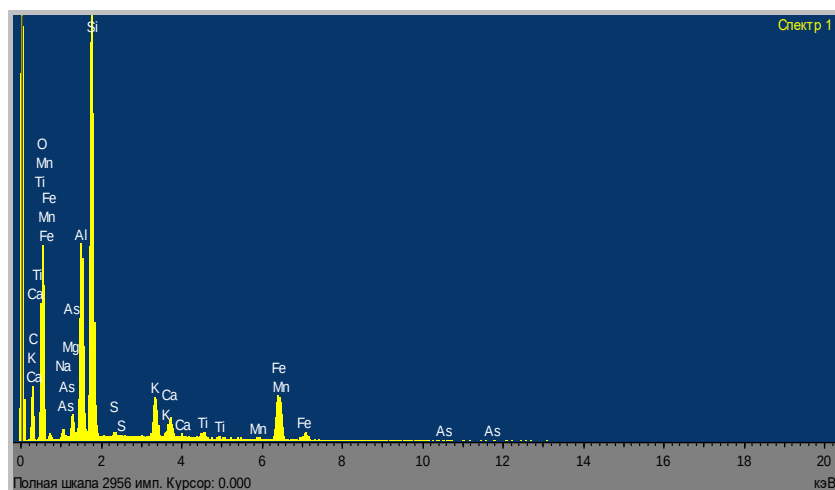


Рисунок 16 – Результаты рентгенодифрактометрического анализа образца N 11

Также анализировался исходный арсенопирит, %: 33,8—железа, 19,6—серы и 44,8 - мышьяка при крупности 81 % – 73 мкм и представлял собой плотные малопористые частицы с развитой поверхностью ($S=0,67 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2/\text{кг}$). Проведен минералогический анализ, установлено, что в арсенопирите обнаружены незначительные примеси пирита (FeS_2), пирротина (Fe_{1-x}S) и нерудных составляющих, представленных в основном кварцем (до 1 %). Мономинеральный пирит содержал 47,1 % железа и 51,3 % серы при крупности 81 % – 73 мкм.

Минералогическим анализом пирита установлено наличие незначительной примеси магнетита и нерудных минералов, которые в основном представлены кварцем (2,6 - 3,2 %).

3.1.3 Аппаратурное оформление и результаты процесса сульфидирующего обжига

Осуществлен монтаж установки для процесса сульфидирующего обжига, с выводом мышьяка в возгоны в сульфидной форме. В качестве сульфидизатора принят пирит. Определялось влияние соотношения $\text{FeAsS}:\text{FeS}_2$ в шихте, температуры (700-900 °C), продолжительности (60 – 180 минут) на степень отгонки мышьяка. Исследования по обжигу проводились в алундовых лодочках в кварцевом реакторе, размещенным в лабораторной трубчатой электропечи с автоматическим регулированием температуры (рисунок 17).



Рисунок 17– Трубчатая печь NABERTHERM с неподвижным слоем

Исследования с последовательной подшихтовкой проводились с исходной навеской массой 50 г при температуре 923 К и продолжительности

каждой операции 0,5 ч по схеме приведенной на рисунке 17. Общий расход пирита составил 12 г на 25 г арсенопирита, т.е. выдерживалось отношение (арсенопирит : пирит) = 2. Технологические исследования показали, что процесс сульфидирования оптимально проводится в следующих условиях: продолжительность 35-45 мин, температура 873-973 К, степень сульфидирования составляет 95-99 %, процесс проходит в 1 стадию, Таблица 12, 13.

Таблица 12 – Зависимость степени сульфидирования золото-высокомышьяковистого концентрата (12 % As) от Т, К и τ , мин при 42 % (масс.) пирита

№	Продолжительность обжига τ , мин	Степень сульфидирования (%) при температуре, К			
		670	770	870	970
1	15	17,7	53,0	75,0	84,0
2	30	27,8	76,4	90,2	96,1
3	45	40,0	86,2	96,2	99,2

Таблица 13 – Зависимость степени сульфидирования золото-высокомышьяковистого концентрата (12 % As) от расхода пирита (Т= 870 К, продолжительность 15-45 мин)

Содержание FeS ₂ в шихте обжига, % (масс.)	15	30	45
Степень сульфидирования	67.3	80.5	97.0

Установлено, что изменении количества пирита в шихте от 9 до 45 % (масс.) приводит к увеличению степени сульфидирования в 2,2-2.7 раза, при сульфидировании в неподвижном слое.

Таким образом, по технологическим исследованиям в неподвижном слое сульфидирования золото-высокомышьяковистого концентрата (12 % As) от Т, К и τ , мин при 42 % (масс.) пирита установлено, что максимальное сульфидирование 99,2 % достигает при температуре 970 К, при продолжительности 45 мин. Данные условия являются оптимальными для процесса сульфидирования золотосодержащего мышьяковистого концентрата, содержание мышьяка 12 %, рисунки 18, 19.

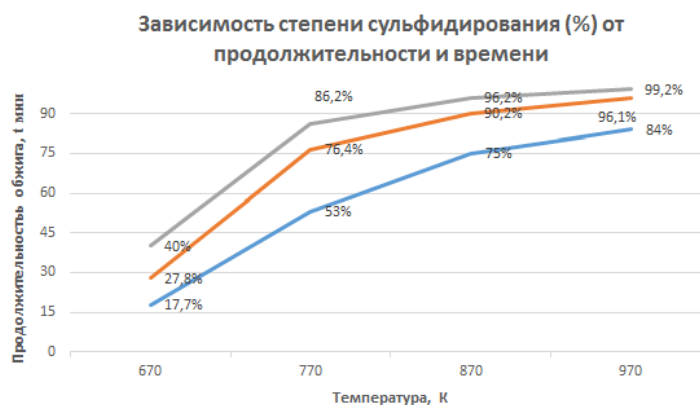


Рисунок 18 - Зависимость степени сульфидирования золото-высокомышьяковистого концентрата (12 % As) от Т, К и τ , мин при 42 % (масс.) пирита

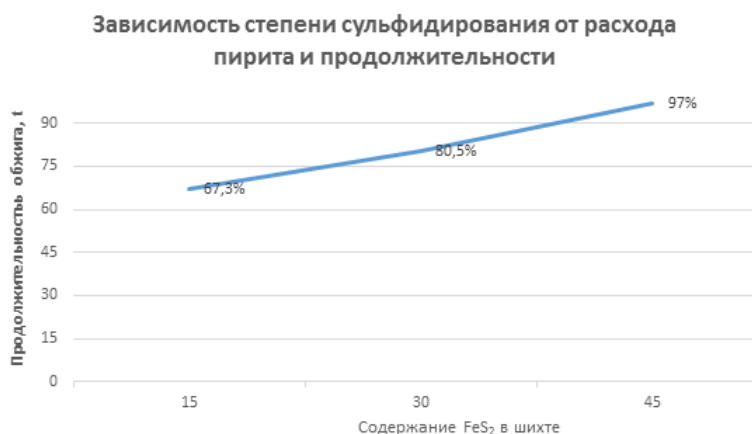


Рисунок 19 - Зависимость степени сульфидирования золото-высокомышьяковистого концентрата (12 % As) от расхода пирита (Т= 870 К, продолжительность 15-45 мин)

Зависимость степени сульфидирования золото-высокомышьяковистого концентрата (12 % As) от расхода пирита (Т= 870 К, продолжительность 15-45 мин), показывает, что максимальное сульфидирование достигается при содержании FeS₂ в шихте 42-45 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Термодинамическими исследованиями установлено, что сульфидирование арсенопирита может протекать по различным механизмам с образованием сульфидов мышьяка As_4S_4 и As_2S_3 .

В результате сульфидирования арсената кальция может образовываться нелетучие (арсениды, арсенаты и оксиды железа) и летучие соединения мышьяка (As_4S_4 , As_2S_3 , As_2O_3).

Установлено, что при сульфидировании арсенопирита наиболее термодинамически вероятными являются процессы, идущие с образованием сульфидных форм мышьяка (As_2S_3 , As_4S_4), причем присутствие в системе ограниченного количества кислорода повышает термодинамическую возможность протекания реакций сульфидирования.

Рентгенодифрактометрическим анализом анализировался исходный арсенопирит, %: 33,8–железа, 19,6–серы и 44,8 - мышьяка при крупности 81 % – 73 мкм, идентифицированы плотные малопористые частицы с развитой поверхностью ($S=0,67 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2/\text{кг}$). Проведен минералогический анализ, установлено, что в арсенопирите обнаружены незначительные примеси пирита (FeS_2), пирротина (Fe_{1-x}S) и нерудных составляющих, представленных в основном кварцем (до 1 %). Мономинеральный пирит содержал 47,1 % железа и 51,3 % серы при крупности 81 % – 73 мкм.

Минералогическим анализом пирита установлено наличие незначительной примеси магнетита и нерудных минералов, которые в основном представлены кварцем (2,6 - 3,2 %).

Осуществлен монтаж установки для процесса сульфидирующего обжига, с выводом мышьяка в возгоны в сульфидной форме. В качестве сульфидизатора принят пирит. Определялось влияние соотношения $\text{FeAsS}:\text{FeS}_2$ в шихте, температуры (700-900 °C), продолжительности (60 – 180 минут) на степень отгонки мышьяка. Технологическими исследованиями установлено, что в неподвижном слое максимальное сульфидирование 99,2 % достигается при температуре 970 К, при продолжительности 45 мин, исходное содержание мышьяка 12 %.

Зависимость степени сульфидирования золото-высокомышьяковистого концентрата (12 % As) от расхода пирита ($T=870 \text{ К}$, продолжительность 15-45 мин), показывает, что максимальное сульфидирование достигается при содержании FeS_2 в шихте 42-45 %.

Экономический эффект технологии сульфидирующего обжига золото-мышьяк-угольного концентрата достигается за счет извлечения золота 98 %, при 100 % рентабельности проекта, при годовом выпуске 5 тонн золота в год, срок окупаемости проекта составит 2,8 года.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Сиурииков А.П. Комплексное использование минеральных ресурсов в цветной металлургии / А.П. Снурников. - М.: Металлургия, 1986. - 396 с.
- 2 Новин А.П. Пути повышения извлечения золота из руд и песков / А.П. Новин, Ю.В. Румянцев, О.Г. Перфильев // Сб. науч. трудов ин-та Иргиредмет. - Иркутск, 1981.
- 3 Исабаев С.М. Сульфидирование мышьяксодержащих соединений и разработка способов вывода мышьяка из концентратов и промпродуктов цветной металлургии: автореф. дисс. ... д-ра техн. наук. - Иркутск, 1991. - 39 с.
- 4 Горохова Л.Г. Синтез и термическая устойчивость арсенатов поливалентных металлов: дисс. ... канд. хим. наук. - Алма-Ата, 1988. - 173 с.
- 5 Махметов М.Ж. Термическая устойчивость и растворимость арсенатов / М.Ж. Махметов, Л.Г. Горохова. - Алма-Ата: Наука КазССР, 1988. - 112 с.
- 6 Махметов М.Ж. Химия и технология соединений мышьяка и сурьмы / М.Ж. Махметов, А.К. Сагадиева // Труды химико-металлург. ин-та АН КазССР. - Караганда, 1980. - Т. 29. - С. 24 - 41.
- 7 Махметов М.Ж. Проблемы химии и металлургии Центрального Казахстана / М.Ж. Махметов, Л.Г. Горохова // Химия и технология халькогенов и халькогенидов - Алма-Ата : Наука КазССР, - Т. 4. - 1985. С. 54 - 60.
- 8 Проблема мышьяка в производстве цветных металлов, методы его вывода, обезвреживания и утилизации - 1979: сб. материалов конференции. - М.: ЦНИИЭИЦветмет, 1979. - 56 с.
- 9 Григорьев Ю.О. Очистка сточных и оборотных вод предприятий цветной металлургии / Ю.О. Григорьев, В.В. Пушкарев, Н.Н. Пустовалов, О.Г. Передерий // Сб. научн. трудов ин-та "Казмеханообр". - Алма-Ата, 1975. - № 15. - С. 123-133.
- 10 Передерий О.Г. Существование технологических процессов добычи и переработки руд цветных металлов / О.Г. Передерий, Р.Н. Щекалева, Г.И. Аржанников. - Свердловск, 1979. - 73 с.
- 11 Ашихмина Т.П., Угорец М.З., Пинегина Н.Д. и др. Очистка от мышьяка нейтрализованного электролита рафинирования меди и качество получаемого медного купороса // Комплексное использование минерального сырья. - 1985. - № 7. - С. 22-27.
- 12 Передерий О.Г., Любимов А.С., Холманских Ю.Б. и др. Современные методы очистки сточных вод от мышьяка // Цветные металлы. - 1977. - №6,- С. 48-50.
- 13 Пустовалов Н.Н., Цикарева Л.И., Передерий О.Г. и др. В кн. Комплексное использование руд и концентратов. - М., 1976. С. 23-24.
- 14 Научно-исследовательский отчет «Обоснование и разработка технологии переработки золото-мышьяково-угольных концентратов» (промежуточный, № АР05134217, № гос.рег.0118РК00168, инв. № 0218РК00661.