

УДК 669.017.15+662.765

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА  
ДЕАРСЕНИЗАЦИИ ТРУДНОБОГАТИМОЙ  
ЗОЛОТО-КВАРЦ-МЫШЬЯКОВИСТОЙ РУДЫ В АТМОСФЕРЕ ВОДЯНОГО ПАРА**

**П. Л. Палеев, П. А. Гуляшинов, А. Н. Гуляшинов**

*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 скородитовой руды в атмосфере водяного пара. Показано, что при обжиге скородита с пиритом в атмосфере перегретого водяного пара возможно полное удаление мышьяка и серы из исходного материала в виде его сульфидов и вскрытие благородного металла.

*Золотосодержащий скородит, пирит, обжиг в атмосфере перегретого водяного пара, термодинамическое моделирование*

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.

Окисленные золоторудные месторождения относятся к наиболее труднообогатимым. Золото в этих рудах находится в тесной ассоциации с образующимися продуктами окисления, входя в структуру в виде тонковкрапленных или эмульсионных ассоциаций. При этом значительная доля золота заключена в скородите и гидроксидах железа. Данные руды представляют собой крупный сырьевой источник получения золота.

Существует точка зрения, что мышьяк на золотоизвлекающих фабриках находится в форме арсенопирита, скородита и в экологическом плане безопасен. Однако это справедливо, если указанные соединения находятся в массиве горных пород в условиях равновесного образования и макрокристаллического состояния. Как показала многолетняя практика, 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 фильтрующих водах и загрязняют окружающую среду [1].

При технологическом переделе мышьяк переходит практически во все твердые продукты обжига, а также концентрируется в отходящих газах и сточных водах [2, 3]. Применяемые технологии подготовки мышьяксодержащих концентратов к цианированию с использованием окислительного обжига не соответствуют современным требованиям по охране окружающей среды в связи с образованием высокотоксичного триоксида мышьяка, выделением значительных количеств пыли, нестабильностью мышьяксодержащих отвалов.

Проблема вывода мышьяка, усложняющего технологию извлечения металлов, ухудшающего качество товарной продукции и загрязняющего окружающую среду, является актуальной. Необходима комплексная переработка сырья с переводом мышьяка в малотоксичный продукт.

Из отходов мышьяка в естественных условиях устойчивы и могут складироваться без захоронения сульфида мышьяка. Они могут быть отнесены к веществам IV класса опасности [4].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования служила проба окисленной золото-кварц-скородитовой руды (Забайкальский край, Калгинский район). По данным минералогического анализа, руда содержит: кварца 50 %, скородита 18–20 %, гидроксидов железа 6.5 %. По данным пробирного анализа, в указанной пробе руды 16.9 г/т золота, 52.5 г/т серебра.

Термодинамическое моделирование процесса обжига скородита ( $\text{FeAsO}_4$ ) с пиритом ( $\text{FeS}_2$ ) в атмосфере водяного пара осуществляли с помощью многоцелевого программного комплекса “Астра-4/pc”, предназначенного для определения характеристик равновесия, фазового и химического состава произвольных систем [5].

Лабораторные опыты по обжигу золотосодержащей скородитовой руды с пиритным концентратом в атмосфере водяного пара проводили на специально разработанной установке (рис. 1), состоящей из трех основных узлов: парогенератора, реактора и системы газопылеулавливания. Температура в печах измеряется термопарами типа ХА и регулируется многоканальным микропроцессорным электронным терморегулятором МПРТ-22, который внедрен для автоматизации процесса обжига. Температура в парогенераторе поддерживается до 873 К, в реакторе 573–1373 К. С помощью ротаметра в реакторе можно установить необходимый расход пара.

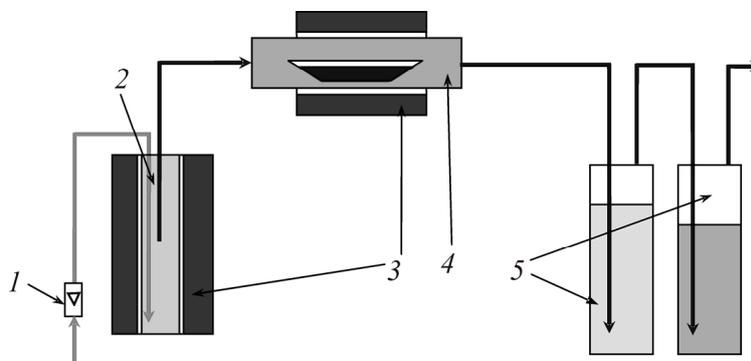


Рис. 1. Схема лабораторной установки для изучения процесса обжига в атмосфере перегретого водяного пара: 1 — ротаметр; 2 — парогенератор; 3 — электропечи; 4 — реактор; 5 — поглотители газов

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

Химический анализ на содержание мышьяка в огарках осуществляли стандартным гипофосфитным методом, фотометрически и по окраске коллоидного раствора [6]. Фазовые составы образующихся твердых продуктов реакций определяли на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker AXS.

Расшифровка данных рентгенофазового анализа показала, что мышьяк удаляется с газовой фазой в форме тетрасульфида ( $As_4S_4$ ). Помимо тетрасульфида мышьяка идентифицируется фаза элементарной серы. В огарке конечными железосодержащими фазами являются пирротин ( $FeS$ ) и магнетит ( $Fe_3O_4$ ).

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для моделирования процесса обжига скородита в атмосфере водяного пара использовалась «Универсальная программа расчета параметров равновесия многокомпонентных термодинамических систем «Астра-4». Многоцелевой программный комплекс «Астра-4» предназначен для определения характеристик равновесия, фазового и химического состава произвольных систем и хорошо зарекомендовал себя при моделировании металлургических процессов.

Термодинамический расчет системы  $FeAsO_4 - O_2$  подтвердил, что при окислительном обжиге скородита в диапазоне температур 773–1173 К весь мышьяк переходит в окисленную форму (рис. 2).

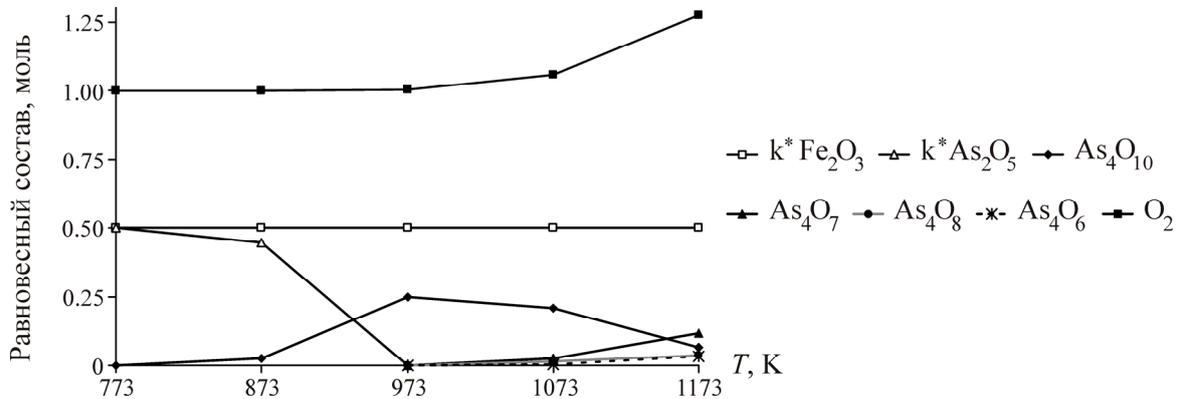


Рис. 2. Равновесный состав при взаимодействии 1 моля  $FeAsO_4$  с 1 молем  $O_2$

Анализ расчетов взаимодействия 1 моля скородита с 1 молем воды (рис. 3) показал, что при температурах 673–1173 К мышьяк также выделяется в оксидных формах.

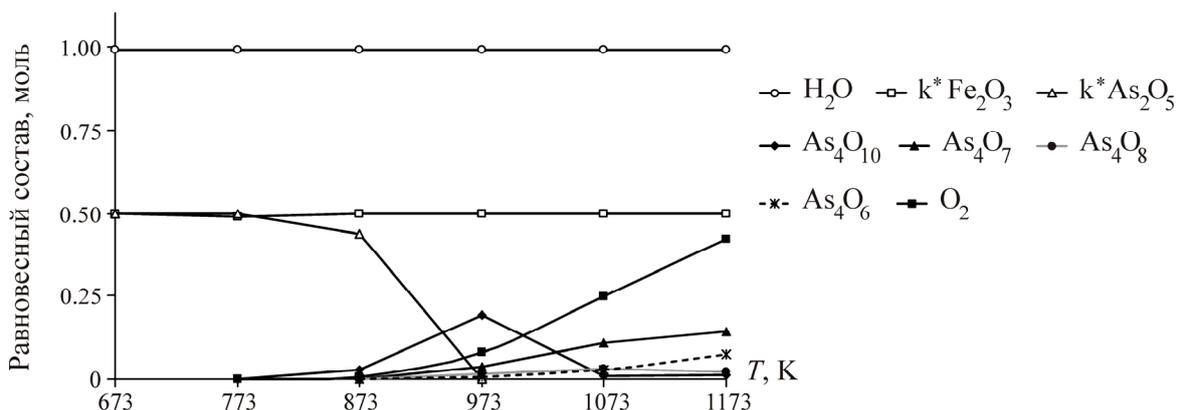


Рис. 3. Равновесный состав при взаимодействии 1 моля  $FeAsO_4$  с 1 молем  $H_2O$

Термодинамический расчет системы  $FeAsO_4 - FeS_2 - H_2O$  проводили в интервале температур 673–1173 К в зависимости от расхода  $FeS_2$  и  $H_2O$  на 1 моль исходного скородита. При взаимодействии 1 моля скородита с 1 молем пирита и воды (рис. 4) при температуре 673 К мышьяк выделяется в форме оксида мышьяка (III).

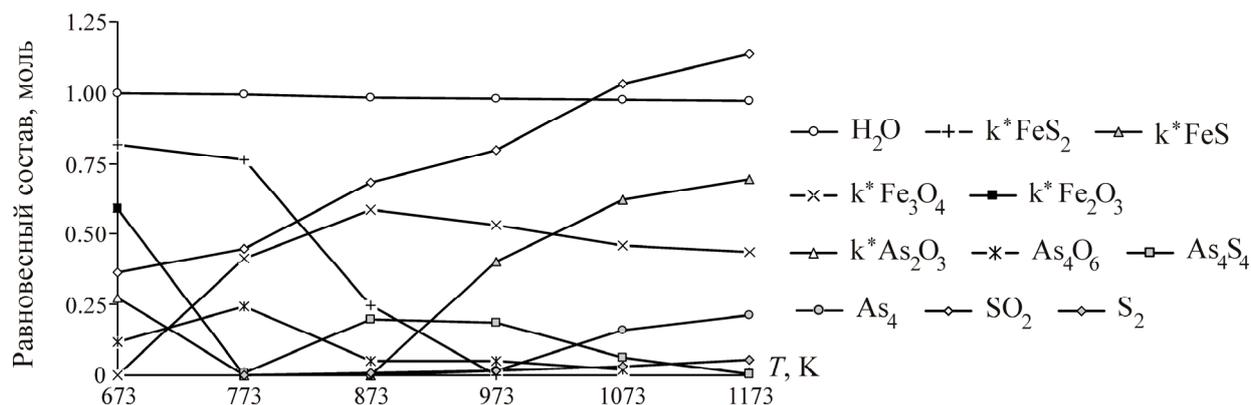
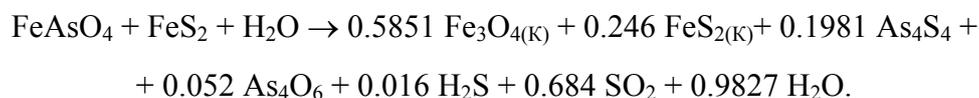


Рис. 4. Равновесный состав при взаимодействии 1 моля FeAsO<sub>4</sub> с 1 молем FeS<sub>2</sub> и 1 молем H<sub>2</sub>O

Увеличение температуры обжига до 773 К приводит к увеличению в возгонах количества тетрасульфида мышьяка As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>. При температуре процесса 873 К содержание мышьяка в оксидной форме резко снижается, а при 1173 К полностью отсутствует.

Мышьяк помимо тетрасульфида в газовой фазе представлен As<sub>4</sub>, As<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, при температуре 873–973 К пирит полностью модифицируется в пирротин FeS. При температуре процесса 973 К содержание тетрасульфида мышьяка несколько падает. Дальнейшее увеличение температуры до 1173 К также приводит к уменьшению содержания образующегося сульфида мышьяка.

При взаимодействии 1 моля скородита с 1 молем пирита и 1 молем воды при температуре 873 К, при которой достигается максимальная возгонка мышьяка в сульфидной форме, имеет место уравнение реакции:



Таким образом, для полного извлечения мышьяка в сульфидной форме 1 моля пирита недостаточно.

Увеличение количества сульфидизатора до 1.5 моля (рис. 5) приводит к выделению мышьяка в сульфидных формах при температуре 973–1073 К.

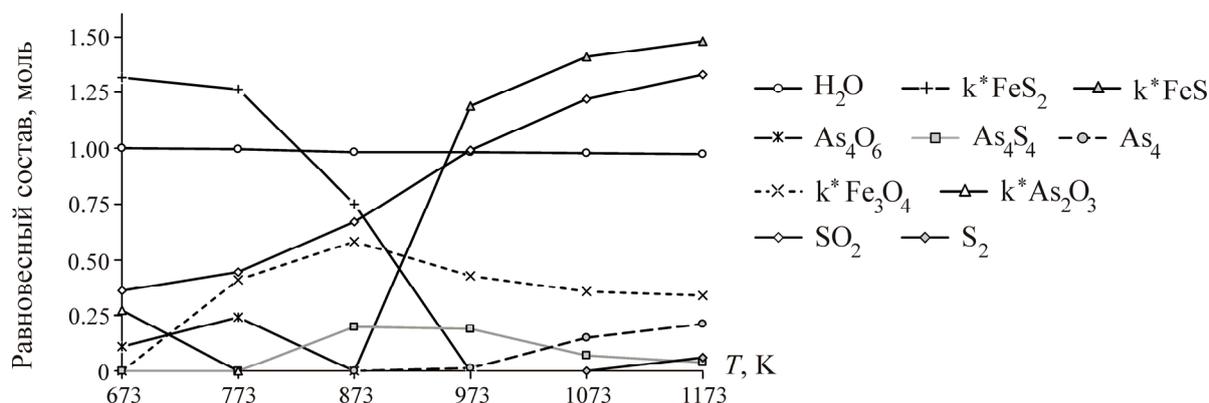
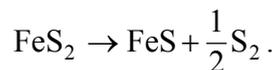


Рис. 5. Равновесный состав при взаимодействии 1 моля FeAsO<sub>4</sub> с 1.5 моля FeS<sub>2</sub> и 1 молем H<sub>2</sub>O

Сульфиды мышьяка представлены тетрасульфидом до 30 % (As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>). При увеличении температуры до 1173 К конденсированная фаза тетрасульфида мышьяка исчезает. Мышьяк полностью возгоняется в виде As<sub>4</sub>S<sub>4</sub> и As<sub>4</sub>.

Термодинамический анализ свидетельствует о возможности проведения экспериментальных исследований в интервале температур 973–1073 К при избытке сульфидизатора и ограниченном количестве воды с получением сульфидов мышьяка заданного состава.

В качестве сульфидизатора в технологических исследованиях использовали некондиционный пиритный концентрат с содержанием серы 45 %, который при нагревании разлагается с образованием элементарной серы и сернистого железа:



Результаты рентгенофазового анализа огарков показали (рис. 6), что в диапазоне температур 973–1073 К и времени обжига 25–30 мин конечными железосодержащими фазами являются магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), гематит ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) и следы пирротина ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ). Фазы мышьяка отсутствуют. Кроме того, обжиг в атмосфере водяного пара сопровождается избирательным растрескиванием минералов, что позволяет вскрыть мелкое и тонкое золото.

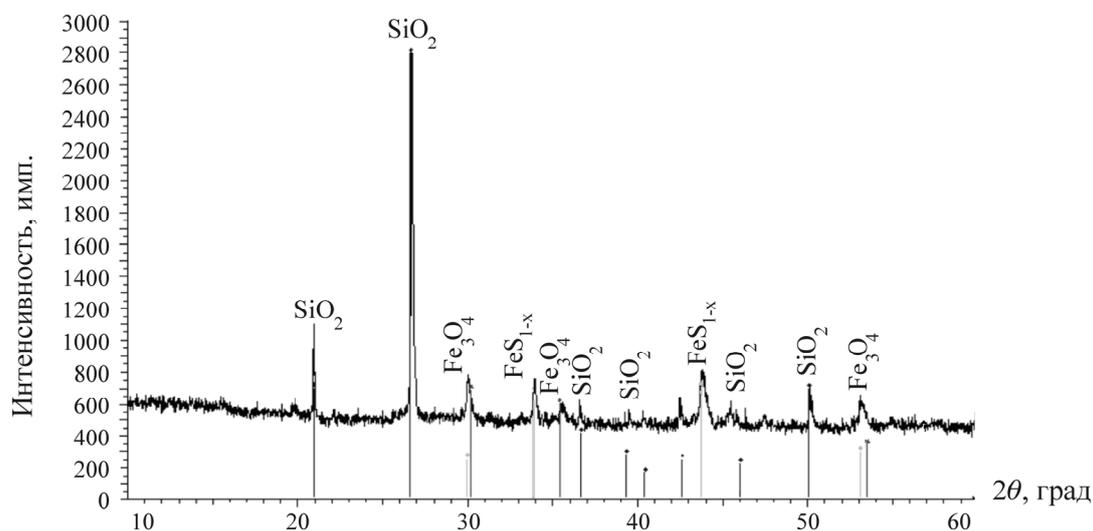


Рис. 6. Рентгенограмма огарка

Исследования огарка проводились также на электронном растровом микроскопе JSM-6510LV JROL (Япония) с системой микроанализа INCA Energy 350, Oxford Instruments (Великобритания) — мышьяк не обнаружен.

Для подтверждения результатов спектрального анализа и рентгенофазового выполнен химический анализ гипофосфитным методом, фотометрически, по окраске коллоидного раствора, который подтвердил степень удаления мышьяка 99 %.

Таким образом, на основе анализа результатов исследований установлено, что сульфидизирующий обжиг скородитсодержащей руды в атмосфере перегретого водяного пара позволяет максимально удалить мышьяк в малотоксичной сульфидной форме. Степень деарсенизации составляет 99.0–99.5 %.

## ВЫВОДЫ

Результаты проведенного термодинамического моделирования процесса взаимодействия скородита с пиритом с участием воды в интервале температур от 673 до 1173 К и атмосферном давлении на основе универсальной программы определения равновесных параметров много-

компонентных гетерогенных систем “Астра-4/рс” указывают на возможность полного извлечения мышьяка в малотоксичной сульфидной форме. Теоретически необходимый расход сульфидизатора и воды составляет 2 М и 1 М соответственно.

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Копылов Н. И., Каминский Ю. Д.** Проблема мышьяка при переработке минерального сырья // Химия в интересах устойчивого развития. — 1997. — Т. 5. — С. 221–258.
2. **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. — с. 39.
3. **Чантурия В. А., Федоров А. А., Матвеева Т. Н.** Оценка технологических свойств золотосодержащих пиритов и арсенопиритов различных месторождений // Цв. металлы. — 2000. — № 8. — С. 9–12.
4. **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. — С. 33–36.
5. **Синярев Г. Б., Ватолин Н. А., Трусов Б. Г., Моисеев Г. Л.** Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. — М.: Наука, 1982. — 267 с.
6. **Методические основы** исследования химического состава горных пород, руд и минералов. — М.: Недра, 1979. — 400 с.

*Поступила в редакцию 5/VI 2015*