

УДК 661.248.22

ОБЖИГ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕЙ АРСЕНОПИРИТНОЙ РУДЫ В АТМОСФЕРЕ ПЕРЕГРЕТОГО ВОДЯНОГО ПАРА

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

ФГБУН «Байкальский институт природопользования», Сибирское отделение
Российской академии наук (БИП СО РАН), Улан-Удэ, e-mail: palpavel@mail.ru

Статья посвящена моделированию процесса обжига арсенопирита, определению оптимальных параметров процесса обжига арсенопиритсодержащей руды с пиритным концентратом. Также приведены результаты теоретических и экспериментальных исследований по удалению мышьяка при переработке золотосодержащей арсенопиритной руды в атмосфере водяного пара. Показана возможность полного удаления мышьяка в малотоксичной сульфидной форме и серы из исходного материала (пиритным концентратом), а также вскрытия благородного металла за счет разрушения минералов. Использование данной технологии обжига позволит вовлечь в переработку техногенное сырье, утилизировать некондиционный пиритный концентрат, повысить степень извлечения благородного металла – золота за счет тонкого и мелкого золота, а также снизить негативное влияние на окружающую среду.

Ключевые слова: золотосодержащий арсенопирит, пирит, обжиг в атмосфере перегретого водяного пара, термодинамическое моделирование, техногенное сырье, удаление мышьяка

BURNING OF GOLD-CONTAINING ARSENOPIRYTE ORE IN THE ATMOSPHERE OF OVER-WATER VAPOR

Paleev P.L., Gulyashinov P.A., Gulyashinov A.N., Antropova I.G.

Baikal Institute of Nature Management Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
(BINM SB RAS), Ulan-Ude, e-mail: palpavel@mail.ru

The article is devoted to simulation of arsenic pyrite firing process, determination of optimal parameters of roasting of arsenopyrite-containing ore with pyrite concentrate. Also, the results of theoretical and experimental studies on the removal of arsenic in the processing of gold-bearing arsenopyrite ore in an atmosphere of water vapor are presented. The possibility of complete removal of arsenic in a low-toxic sulfide form and sulfur from a raw material during firing of this type of ores in an atmosphere of water vapor with a cheap sulfur-containing material (pyrite concentrate) and also the opening of a noble metal by the destruction of minerals is shown. The use of this firing technology will allow the processing of technogenic raw materials, utilize off-grade pyritic concentrate, increase the extraction of precious metal – gold, through fine and fine gold, and reduce the negative impact on the environment, arsenic removal.

Keywords: gold-bearing arsenopyrite, pyrite, roasting in an atmosphere of superheated water vapor, thermodynamic modeling, technogenic raw materials

Руды большинства сульфидных месторождений золота относятся к классу «упорных», в которых одним из основных минералов является арсенопирит. Золото этих месторождений находится в минеральной ассоциации с арсенопиритом, входя в макроструктуру, что вызывает значительные сложности при переработке данного вида сырья. Кроме того, выделяющиеся в процессе переработки такого сырья соединения мышьяка оказывают отрицательное воздействие на окружающую среду и качество получаемых концентратов.

В связи с этим основной проблемой переработки золотосодержащих арсенопиритных руд и концентратов является удаление мышьяка в виде малотоксичных соединений, в частности сульфидов мышьяка (трисульфида мышьяка и тетрасульфида тетрамышьяка), имеющих промышленное значение [1].

Исследованиями, проведенными в различных академических, исследовательских

и отраслевых институтах [2, 3], установлено, что данная задача является трудноразрешимой при переработке данного типа сырья. Одним из способов решения проблемы является удаление мышьяка на предварительной стадии передела в виде малорастворимых соединений с минимальной степенью вредности и его складирование для последующей переработки в товарный промпродукт. Заслуживают внимания разработанные в последние годы технологии по отгонке мышьяка из золотосодержащих арсенопиритных концентратов термолизом в нейтральной среде, вакууме при окислительно-сульфидирующем обжиге. К подготовительным сторонам этих технологий подготовки концентратов к последующей переработке следует отнести возможность удаления мышьяка в один этап благодаря переводу его в малотоксичный сульфид мышьяка, который после сплавления можно складировать для дальнейшего при-

менения без специальных условий хранения [4, 5].

Наиболее перспективным методом удаления мышьяка из арсенопиритных руд и концентратов в форме его сульфидов и одновременного вскрытия золота является обжиг руд и концентратов при высоком потенциале серы в атмосфере перегретого водяного пара.

Цель данной работы – определить оптимальные параметры процесса обжига золотосодержащей арсенопиритной руды с пиритом в атмосфере перегретого водяного пара.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования является золотосодержащая арсенопиритная руда Карийского месторождения (Забайкальский край). Основными породообразующими минералами являются: арсенопирит (55 %) и пирит (20 %). В данной пробе руды, по данным пробирного анализа, содержится золота 44,0 г/т, серебра 26,0 г/т.

Термодинамический анализ процесса обжига проводился методом математического моделирования с использованием универсальной программы расчета термодинамических систем «АСТРА-4», применение которой позволяет определить характеристики равновесия химического и фазового состава многокомпонентных систем.

Содержание мышьяка в огарке определяли фотокolorиметрическим методом по стандартной методике анализа мышьяка в горных породах и рудах.

Основной задачей химического и металлургического эксперимента является определение степени превращения вещества или выход продукта в зависимости от ряда факторов: продолжительности, температуры, соотношения различных компонентов смеси и т.п. При каком-либо конкретном значении этих факторов и одновременном их воздействии получается воспроизводимый результат на практике, из чего следует, что речь идет о существовании объективной

многофакторной зависимости. Общий вид этой зависимости установить не удастся, однако имеется возможность прогнозировать выход продуктов по двум-трем совместным факторам: продолжительности, температуре и соотношении компонентов [6].

Оптимизация процесса сульфидирующего обжига золотосодержащей арсенопиритной руды проводилась с применением вероятностно-детерминированного метода планирования химических и металлургических экспериментов. В данном методе матричного планирования для анализа и обработки полученных статистических сведений была применена известная формула Протодьяконова:

$$Y_n = \frac{\prod_{i=1}^n Y_i}{Y_{cp}^{n-1}},$$

где Y_n – обобщенная функция для всех факторов, Y_i – частная функция фактора,

$\prod_{i=1}^n$ – произведение всех частных функций,

Y_{cp} – среднее значение всех функций.

Анализ опыта работ химических и металлургических объектов, использующих данный метод показывает, что матричные данные достаточно адекватно описываются уравнением Протодьяконова. По этой причине приведенный метод матричного планирования, выборки на отдельные зависимости для каждого фактора и их обобщение уравнением Протодьяконова считается вполне корректным.

Результаты исследования и их обсуждение

Минеральный состав пробы свидетельствует о том, что содержание арсенопирита в руде значительно выше остальных минералов, и поэтому поведением арсенопирита при обжиге в присутствии атмосферы водяного пара будет определяться большинство технологических параметров процесса обжига.

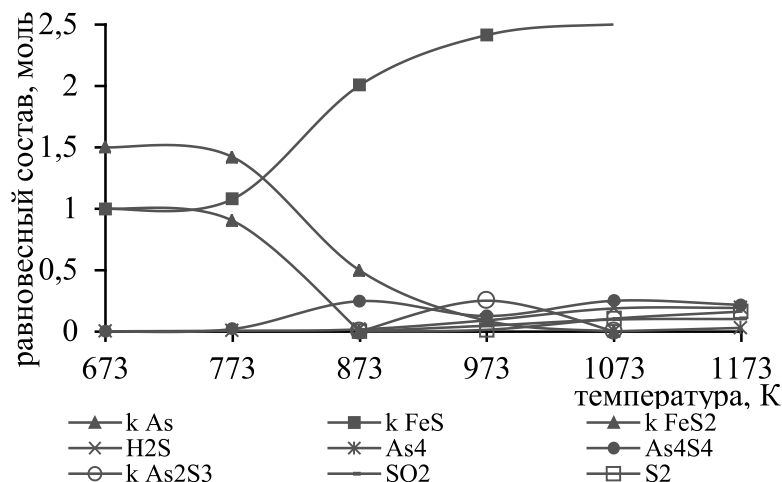
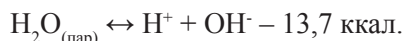


Рис. 1. Продукты реакции при взаимодействии $FeAsS$ с $1.5FeS_2$ и H_2O , k – конденсированное состояние

Термодинамическое моделирование системы $\text{FeAsS} - \text{FeS}_2 - \text{H}_2\text{O}$ было проведено в интервале температур 673–1173 К варьированием расхода сульфидизатора (пирита) и воды на 1 моль арсенопирита (рис. 1). Термодинамический анализ моделирования обжига арсенопирита с сульфидизатором прогнозировал вероятность образования в интервале температур 973–1073 К сульфидов мышьяка: трисульфида (As_2S_3) и тетрасульфида (As_4S_4), которые являются малотоксичными соединениями. Теоретически установлено, что для наиболее полного удаления мышьяка в виде сульфидов необходимое количество пирита составляет 1,5 моля и 1 моль воды [7].

Реакция взаимодействия арсенопирита (FeAsS) с пиритом (FeS_2) в присутствии паров воды в температурном интервале 773–1073 К имеет весьма сложный характер: реакция протекает с образованием промежуточных продуктов, таких как As_4 , As_2S_3 , S_2 , H_2S , SO_2 . Вследствие разности в потенциалах между поверхностью твердого вещества (арсенопирита и пирита) и его объемом происходит интенсивная адсорбция полярных молекул паров воды из окружающей среды на поверхности отрицательных ионов твердого минерального вещества. Адсорбированные молекулы паров воды достаточно сильно удерживаются на поверхности минерала и тем самым создают условия для электролитической диссоциации воды по схеме [8]:



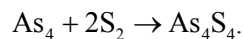
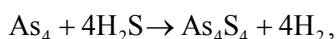
Образовавшийся молекулярный и особенно атомарный водород является сильным восстановителем. В восстановительной среде при температуре 700 К начинается разложение пирита до пирротина с образованием сероводорода и серы:



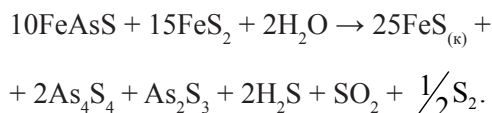
При разложении арсенопирита в газовую фазу возгоняется мышьяк:



Мышьяк взаимодействует с сероводородом и серой с образованием тетрасульфида тетрамышьяка по схеме:



Суммарная реакция взаимодействия арсенопирита с избытком пирита в атмосфере перегретого водяного пара в температурном интервале 800–1000 К может быть представлена в виде:



При избыточном содержании паров воды в реакционной зоне трисульфид мышьяка не образуется вследствие окисления образующихся сульфидов мышьяка.

Для нахождения оптимальных параметров процесса обжига использовалась трехфакторная матрица планирования эксперимента на пяти уровнях, согласно которой варьировались следующие параметры: температура процесса (X_1), продолжительность процесса (X_2) и расход пиритного концентрата (X_3).

Изучаемые уровни для каждого из факторов представлены в табл. 1.

По данным химического анализа определена степень удаления мышьяка и построены графики зависимостей его удаления из представленной пробы арсенопиритной руды от изучаемых факторов (рис. 2–3).

Математические выражения для каждой частной функции были определены методом наименьших квадратов. Рассчитанные значения для каждой функции приведены в табл. 2. Зависимость степени удаления мышьяка от содержания пирита является незначимой, так как влияет на образование сульфида мышьяка, а не на степень его удаления.

С учетом математических выражений функции зависимости от каждого значимого фактора обобщенное уравнение Протодьяконова будет иметь вид

$$Y = \frac{1}{70,34869} \cdot (9 \cdot 10^{-5} X_1^2 - 0,002 X_1) \times (-0,0178 X_2^2 + 1,1038 X_2 + 58,796).$$

Таблица 1

Изучаемые уровни для каждого фактора

Факторы	Уровни				
	1	2	3	4	5
(X_1) температура процесса, К	673	773	873	973	1073
(X_2) продолжительность процесса, мин	5	10	15	20	25
(X_3) расход пирита, г	0	0,10	0,25	0,50	0,75

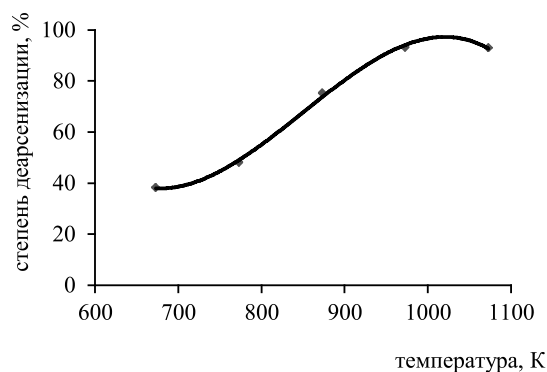


Рис. 2. Зависимость степени удаления мышьяка от температуры

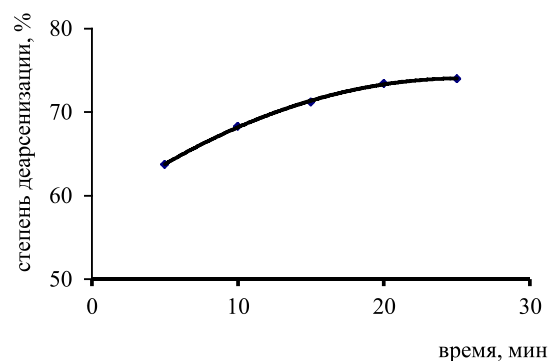


Рис. 3. Зависимость степени удаления мышьяка от времени

Таблица 2

Значения для каждой функции

Уровни	Функции	
	$Y_1 = (f(T)) = 9 \cdot 10^{-5} - 0,002X_1$	$Y_2 = (f(\tau)) = -0,0178X_2^2 + 1,1038X_2 + 58,796$
1	39,4183	63,8632
2	49,2309	68,0163
3	73,8463	71,2622
4	92,2589	73,5953
5	96,9743	75,0212
Среднее значение	70,34574	70,35164

Коэффициент корреляции уравнения Протодяконова составляет $R = 0,997$ при его значимости $t_R = 699,32$. При этом ошибка уравнения составляет 0,57%, что свидетельствует о соответствии полученных зависимостей экспериментальным данным.

Анализ полученных функций зависимостей удаления мышьяка из арсенопиритной руды (Y_i) от факторов (X_i) показал, что оптимальными режимами процесса обжига являются: температурный интервал 973–1073 К, продолжительность 25 мин. Процесс обжига целесообразно вести в интервале температур 973–1003 К, т.к. дальнейшее повышение температуры до 1023 К повышает степень инкапсуляции золота.

На основании анализа результатов исследований установлено, что обжиг арсенопиритной руды с сульфидизатором (пиритным концентратом) в атмосфере перегретого водяного пара позволяет максимально вывести мышьяк в малотоксичной форме. Степень удаления мышьяка достигает 99,9%, а степень удаления серы – 98%. Достаточно высокая степень удаления серы позволяет не проводить процесс дополнительного окисления серы на выходе из реактора печи.

Рентгенофазовый анализ возгонов и огарков показал, что мышьяк выделяет-

ся в форме тетрасульфида тетрамышьяка, а в огарке присутствуют магнетит, следы гематита и пирротина.

Лабораторные опыты по цианированию показали, что выщелачивание золота протекает с высокой скоростью и заканчивается в течение первого часа (рис. 4). Опыты по цианированию проводили на исходной руде и полученном при оптимальных условиях обжига огарке.

Массовую концентрацию золота в растворах определяли атомно-абсорбционным методом через определенные интервалы времени. Извлечение золота в цианистый раствор для огарка составляет 94%, что выше почти на 40% по сравнению с исходной пробой руды.

Выводы

Результаты термодинамического моделирования процесса взаимодействия арсенопирита с пиритом в температурном интервале 973–1073 К в атмосфере перегретого водяного пара свидетельствуют о возможности полного удаления мышьяка из арсенопиритной руды в сульфидной форме. Исходя из проведенных расчетов следует, что достаточное количество сульфидизатора на 1 моль арсенопирита составляет 1,5 моля.

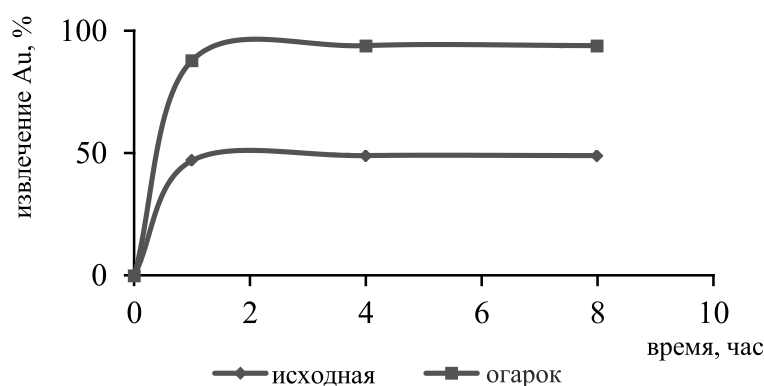


Рис. 4. Извлечение золота в цианистый раствор

Методом вероятностно-детерминированного планирования эксперимента была получена математическая модель процесса обжига арсенопиритной руды с сульфидизатором. Определены оптимальные параметры обжига, при которых мышьяк практически полностью возгоняется в малотоксичной форме.

Использование сульфидизирующего обжига при переработке золотосодержащей арсенопиритной руды даёт возможность вывести мышьяк в малотоксичной сульфидной форме, что позволит вовлечь в переработку техногенное сырьё, утилизировать некондиционный пиритный концентрат, повысить степень извлечения благородного металла — золота за счет тонкого и мелкого золота, а также снизить негативное влияние на окружающую среду.

Список литературы

1. Бабанлы М.Б., Мурадова Г.В., Ильяслы Т.М. Термодинамические свойства сульфидов мышьяка, полученные с использованием метода ЭДС // Неорганические материалы. — 2011. — Т. 47, № 3. — С. 276–279.

2. Сейткан А.С. Физико-химические основы технологии переработки упорных золотомышьяковых бақырчыкских концентратов коллекторной плавкой / Восточно-Казахстанский гос. ун-т им. С. Аманжолова; [под ред. В.Е. Храпунова]. — Усть-Каменогорск: Изд-во ВКГУ, 2012. — 148 с.

3. Гуляшинов П.А. Физико-химическое обоснование и исследование обжига золотосодержащей скородитовой руды в атмосфере перегретого водяного пара: дис. ... канд. техн. наук. — Иркутск, 2017. — 124 с.

4. Копылов Н.И., Каминский Ю.Д. Мышьяк / Под ред. Г.А. Толстикова. — Новосибирск: Сиб. унив. изд-во, 2004. — 367 с.

5. Копылов Н.И. Проблемы мышьяксо-содержащих отходов // Вестник Карагандинского университета. Серия Химия. — 2014. — № 4 (76) — С. 59–62.

6. Малышев В.П., Нурмаганбетова А.М., Оспанов Е.А. Планирование эксперимента на основе получения статистических многофакторных моделей с учетом физико-химических закономерностей // Автоматика. Информатика. — 2008. — № 1–2 (22–23). — С. 21–24.

7. Палеев П.Л., Гуляшинов А.Н., Антропова И.Г. Деарсенизация золотосодержащей арсенопиритной руды в атмосфере перегретого водяного пара // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. — 2013. — № 6. — С. 175–179.

8. Коновалов П.Н., Зырянов М.Н. Эффект паров воды в металлургических процессах // Вестник Иркутского государственного университета. — 2017. — Т. 21, № 1. — С. 201–208.