

УДК 669.713.7

ДЕАРСЕНИЗИРУЮЩИЙ ОБЖИГ МЫШЬЯКСОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФИДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Васюнина Н.В.¹, Дружинин К.Е.², Бакшеев С.П., Бурдакова Е.А.¹, Дубова И.В.¹,
Суставов Г.А.¹

¹ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

²ООО «Индаст-ПРО», г. Красноярск, Россия

glebsustavov@mail.ru

Важной задачей 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. Основное количество мышьяка поступает на предприятия отрасли с медными и золотосодержащими концентратами – 52,4% от всего количества.

В современных условиях увеличения объемов производства меди горнодобывающая промышленность вынуждена вовлекать в переработку труднообогатимое мышьяксодержащее (арсенопиритное) сырье и как сопутствующий компонент извлекать мышьяк из недр в составе добываемых руд или из различных медьсодержащих отходов обогатительных или металлургических производств. Такими отходами являются лежалые хвосты Солнечного ГОКа, обогащение которых с получением медного концентрата началась в последние годы компанией ООО «Геопроминвест». В используемом сырье для получения

медного концентрата мышьяк в основном представлен в форме арсенопирита. Несмотря на подавление мышьяка реагентом-депрессором в схеме селективной флотации, содержание мышьяка в медном концентрате гораздо выше, чем требуется согласно ГОСТ Р 52998-2008 (менее 0,6 %). Задачами работы является проведение деарсенизации медного концентрата низкотемпературным обжигом с получением мышьяксодержащего сульфидного продукта 3 (и более) класса опасности, разработка вариантов направления его возможного использования (кроме захоронения продукта).

Мероприятия позволят значительно снизить содержание мышьяка в продукте, избежать использование флотореагентов-депрессоров мышьяка на основе цианокомплексов (W-1), повысить добавочную стоимость медного концентрата.

На данный момент известно около двухсот мышьяксодержащих минералов. Из них промышленное значение имеют арсенопирит – FeAsS , лёллинит – FeAs_2 , а также аурипигмент – As_2S_3 и реальгар – As_4S_4 [1, 2]. Опасность для человека представляют соединения мышьяка в хвостохранилищах обогатительных фабрик, а также отходах металлургического производства (пыль, шламы, шлаки) [3, 4]. При контакте сое-

динений мышьяка с грунтовыми водами и почвой (рН 5-9) неизбежно нарушаются нормы экологической безопасности, при этом разные соединения мышьяка обладают совершенно разной растворимостью в воде. Растворимость оксидных форм мышьяка существенно выше растворимости сульфидов, так, растворимость As_2O_3 составляет 18,5 г/л, в то время как As_2S_3 – 0,5 мг/л. Очевидно, что для предотвращения растворения мышьяка в грунтовых водах необходимо принимать меры по его переводу в формы, имеющие меньшую растворимость [5], что требует внедрение комплексных технологий переработки сырья с переводом мышьяка в малотоксичные продукты или минералоподобные соединения и их безопасное захоронение.

В связи с изложенным, на металлургических предприятиях существует проблема обезвреживания твердых мышьякосодержащих отходов I-II класса опасности. Согласно требованиям к захоронению отходов (СанПиН 2.1.3684-21) на полигоны ТКО допускается принимать отходы III-IV классов опасности.

Известно, что сульфиды мышьяка при достижении их максимальной устойчивости к воздействию окружающей среды могут иметь III класс опасности. Характеристиками устойчивости сульфидных соединений в природной среде являются их растворимость в воде и окисляемость на воздухе. Окислению наиболее подвержены порошкообразные сульфиды. Практически не подвергаются окислению сульфиды, представленные в виде компактных монолитных блоков. Стекловидные сульфиды мышьяка являются наименее токсичными его соединениями, они не растворимы в воде и концентрированной соляной кислоте.

В литературе выявлены различные способы обезвреживания токсичных мышьякосодержащих отходов [6-8]: сплавление мелкодисперсных мышьяковистых сульфидных осадков с элементной серой; перевод несulfидных отходов в плавные сульфидные; плавка арсенатных кальциевых отходов после рафинирования черного свинца на железомышьяковистую шпейзу; сульфидно-купоросная обработка хвостов обогащения мышьякосодержащих руд; введение различных отходов в бетонные и другие твердеющие смеси; термическая обработка арсенатнокальциевых отходов в присутствии извести; сплавление отходов со шлаками и спекание их с инертными наполнителями; механохимическая обработка мышьякосодержащих отвальных хвостов в присутствии добавок. Кроме того, предложено обезвреживание малотоннажных мышьякосодержащих отходов при загрузке их на пирометаллургические стадии крупнотоннажного производства и захоронение.

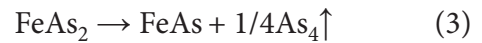
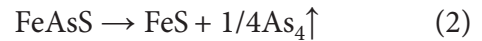
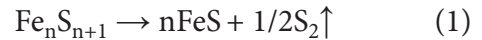
Изучение физико-химических свойств различных видов исходного сульфидно-мышьяковистого сырья металлургического передела позволяет разделить его на две существенно различающихся по химическому и фазовому составу группы:

- материалы, в которых сера, мышьяк и железо представлены в основном природными сульфидными минералами;
- материалы условных отвалов прошлых лет, промпродукты металлургического передела собственного и смежных производств с различной степенью окисленности серы и мышьяка до сульфатов, арсенатов и их ком-

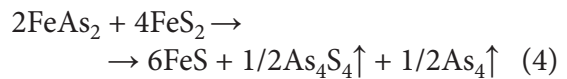
плексных соединений (сульфидно-кварцевые промпродукты, хвосты, шламы, ила, пыли и так далее).

Определение химического, минерального и фазового состава характерных проб исследуемых материалов показало, что в зависимости от вида пиродуктов обогащения, в том числе поступающих на доводку, содержание серы, мышьяка и железа колеблется в широких пределах, достигая 20-40% по железу и сере, 10-25% по мышьяку. Основная масса серы, мышьяка и железа представлена пиритом, арсенопиритом и леннингитом при весовом отношении пирита к сумме леллингита с арсенопиритом не менее единицы, причем основным мышьяксодержащим минералом, как показывают результаты химанализа мономинеральных проб, является арсенопирит. Содержание пирротина колеблется в пределах 1,5-6,5 %. Содержание сульфатной серы не превышает 0,3-0,5 %. Олово в основном представлено касситеритом, содержание станнина не превышает 0,1-0,2 %. Медь, свинец, висмут и цинк представлены сульфидными минералами. Основные минералы пустой породы - лимонит, карбонаты, турмалин и кварц. Исходя из данных о минеральном, химическом и фазовом составе материалов, общие закономерности физико-химических превращений, составляющих шихты, в процессе деарсенизирующего обжига могут быть описаны на основе анализа поведения системы «железо - мышьяк - сера - кислород - углерод - олово» в зависимости от температуры и соотношения компонентов. Анализ процессов, наиболее вероятных в указанной системе с участием природных сульфидных минералов, показывает, что при нагревании материала

свыше 450-500 °С без доступа кислорода они диссоциируют с выделением элементарной серы и мышьяка:



Равновесное давление паров достигает значений, близких к атмосферному, при температурах 650-700 °С. Образующиеся арсениды и сульфиды железа практически не разлагаются при дальнейшем повышении температуры вплоть до температуры плавления, в связи с чем дальнейшее удаление мышьяка, связанного в арсенид железа, в заметных количествах за счет диссоциации маловероятно. В то же время выделяющаяся при диссоциации пирита сера может играть роль сульфидизатора мышьяковистых минералов с одновременной отгонкой как металлического, так и сульфидного мышьяка по суммарным реакциям:



Упругость пара тетрасульфида мышьяка достигает, по данным разных исследователей, 1 атм. при 550-660 °С. Сопоставление упругостей пара металлического мышьяка и его тетрасульфида показывает, что он может быть отогнан из смеси лелленгита, арсенопирита и стехиометрического количества пирита по реакциям (4-5) при нагревании материала до температур 550-600 °С. При этом сера может быть не менее чем на 66-75 % извлечена в огарок. Реакции окисления

минералов и продуктов их диссоциации характеризуются большими отрицательными значениями свободной энергии Гиббса во всем, практически приемлемом, по условиям оплавления исходных материалов, диапазоне температур обжига и могут интенсивно протекать при введении в систему кислорода. Таким образом, для предотвращения окисления мышьяка в процессе сульфидизирующего обжига либо получения металлического мышьяка необходимо определить оптимальные режимные условия обжига с получением медного концентрата с содержанием мышьяка не более требуемого и получением преимущественно сульфидсодержащих возгонов.

Известно множество способов переработки тонких мышьяксодержащих отходов [9-13]. Материалы, которые содержат более 5 % As и не содержат других летучих компонентов, подвергаются обжигу при температуре 550-700 °C [9]. В этих условиях основная часть мышьяка (80-90 %) отгоняется в виде оксида мышьяка As_2O_3 . Описан метод с предварительным добавлением к обжигаемому материалу до 10 % угольной мелочи и сульфидизатора (пирита) с целью предотвращения образования высших оксидов мышьяка As_2O_5 и ускорения отгонки низших [10]. Процесс переработки включает в себя восстановительную плавку с подшихтовкой магнитной фракции клинкера и флюсов с переводом мышьяка в водонерастворимый шлак. Авторы смогли добиться 40 % перехода мышьяка в шлак (содержание до 0,5 %), путем регулировки восстановительного потенциала. При этом извлечение меди в штейн составило 91-92 %, а содержание ее в шлаке 0,8-0,9 %. Штейн содержал, %: 30-40 Cu, 20- 25 Pb; 4-5 As.

Удаление мышьяка свинцово-цин-

кового и других производств описано в работе [11]. Мышьяксодержащий сульфидный концентрат смешивают с углеродсодержащим материалом в количестве 7-10 % от массы шихты и 2-4 % мелочи металлургического кокса, выдерживают при температуре 150-350 °C в течение 10-15 минут. Введение одновременно углерода, имеющегоо значительно большее, по сравнению с серой и мышьяком, сродство к кислороду, должно приводить к практически полному и преимущественному его связыванию в окислы углерода, а отгонка мышьяка при этом также должна протекать в зависимости от соотношения сульфидных минералов как по реакциям (1-3), так и (4-5). Расчеты показали, что переход в газовую фазу мышьяка в виде сульфида по реакциям сульфидирования возможен уже при температуре выше 400-500 °C. Разложение избыточного пирита завершается при 675 °C. Заметное окисление сульфидов в интервале температур 600-800 °C становится возможным лишь при мольных отношениях кислорода к углероду, превышающих 2. Сульфидирование олова в интервале мольных отношений кислорода к углероду 0:1,0 возможно с 500-600 °C, однако увеличение указанного соотношения до 1,25 предотвращает образование сульфида олова даже при 800 °C. Обжиг и отгонку осуществляют при температуре 500-600 °C в течение 35-45 минут в присутствии кислорода воздуха, а полученный газообразный мышьяк конденсируют в растворе гидроксида кальция.

В работе [12] представлен способ удаления мышьяка из окисленных промпродуктов, включающий сульфидирование серой при 300-350 °C и отгонку мышьяка обжигом при 500-700 °C. Стадию сульфидирования ведут при тео-

ретическом расходе серы, необходимом для полного сульфидирования оксидов цветных металлов, кроме мышьяка. Затем мышьяк отгоняют окислительным обжигом, пропуская воздух через слой непрерывно опускающихся гранул просульфидированной пыли, с одновременным десульфидированием мышьяка в газовой фазе при массовом соотношении сероводорода к мышьяку 0,4-0,5.

Одним из перспективных способов перевода мышьяка в сульфидную форму, является обжиг арсенопиритных руд при температуре 500-650 °С, серосодержащими агентами. В работе [13] описывается исследование кинетики деарсенонизации арсенопиритного концентрата и образования сульфидов мышьяка в атмосфере перегретого водяного пара, процесс обжига проводился в трубчатом реакторе (при температуре 330-830 °С), а пиритный концентрат служил в качестве сульфидизатора мышьяка.

Химический анализ огарка на содержание мышьяка осуществляли стандартным гипосульфидным методом, фотометрически, по окраске коллоидного раствора. В результате термодинамического моделирования обжига системы $\text{FeAsS}-\text{FeS}_2-\text{H}_2\text{O}$ в интервале температур 330-830 °С в зависимости от расхода FeS_2 и H_2O на 1 моль FeAsS установлено, что при взаимодействии 1 моля арсенопирита с 1 молем пирита и воды при температуре 330 °С мышьяк выделяется в конденсированной фазе в форме металлического мышьяка. Увеличение температуры обжига до 530 °С приводит к разложению пирита до пирротина и сульфидизации в парогазовой среде мышьяка до его тетрасульфида (As_4S_4): в возгонах содержание As_4S_4 составляет 24,5%. Металлический мышьяк не обнаружен. Мышьяк, помимо тетрасульфи-

да, в газовой фазе представлен в виде As_4 (0,3%), As_4O_6 (0,2%). При температуре обжига 630 °С содержание тетрасульфида мышьяка снижается (до 16,8%). Дальнейшее увеличение температуры до 830 °С приводит к уменьшению содержания образующегося сульфида мышьяка. Установлено, что для практически полного превращения мышьяка из 1 моля арсенопирита в сульфидную форму 1 моля пирита недостаточно. Увеличение количества сульфидизатора до 1,5 моля приводит к выделению мышьяка в сульфидных формах при температуре 630-680 °С. Сульфиды мышьяка представлены трисульфидом до 70% (As_2S_3) в конденсированной фазе и тетрасульфидом до 30% (As_4S_4) в возгонах. При увеличении температуры до 730 °С конденсированная фаза трисульфида мышьяка исчезает. Мышьяк полностью возгоняется в виде As_4S_4 , AsS и As_4 . Увеличение количества сульфидизатора несколько расширяет температурный диапазон существования трисульфида $\text{As}_2\text{S}_3(\text{K})$ (от 630 до 730 °С). Увеличение количества молей воды влияет на образование трисульфида мышьяка, который при избыточном содержании воды не образуется. Таким образом, согласно работе [34] при 630 °С мышьяк возгоняется в виде тетрасульфида. Сульфидизация токсичных форм мышьяка при условии диссоциации арсенопирита возможна в гетерогенном процессе продуктом термического разложения пирита - серой.

В данной работе проведен деарсенирующий обжиг в шнековой печи в инертной среде (газ-носитель – аргон) мышьяксодержащих сульфидных медных концентратов. Минеральный анализ пробы показал, что материал представлен преимущественно сульфидными минералами, среди которых

наиболее распространены халькопирит, пирротин, арсенопирит, сфалерит и пирит. В резко подчиненных количествах в пробе присутствуют галенит, висмутин, самородный висмут, станнин, буланжерит, кубанит и ковеллин. Минералами-концентраторами меди в концентрате являются халькопирит (в основном), кубанит, ковеллин, станнин, сульфаты Fe-Cu. Минералом-концентратором мышьяка является арсенопирит, присутствующий в концентрате в виде свободных обломочных частиц размером 50-100 мкм. Для арсенопирита характерна тесная ассоциация с минералами висмута, которые образуют в сульфиде мышьяка субмикроскопические включения, а также халькопирита, золота и серебра. По результатам рентгеноспектрального анализа преобладающими компонентами в пробе концентрата являются, железо, сера и медь с содержанием 30,18; 16,32; 18,07 соответственно. В подчиненном количестве присутствуют кремний, составляющий 1,62%, а также цинк, мышьяк, и свинец - 1,24 %; 1,54 % и 0,98 % соответственно. Согласно данным рентгенофазового состава в пробе зафиксировано высокое содержание карбоната железа и магнетита, а также сульфата свинца. Согласно Мёссбауэровскому анализу существует вероятность небольшого замещения серы атомами мышьяка в халькопирите.

Результаты ДТА, проведенного в инертной атмосфере на термоанализаторе SDTQ600, показывают, что заметная скорость возгонки медного концентрата в инертной атмосфере происходит при температурах выше 500 °С, наибольшая скорость возгонки наблюдается в диапазоне температур 500-650 °С.

При температуре свыше 500 °С начинают разлагаться сульфиды и карбо-

наты железа, а также сульфат свинца с образованием сульфида свинца. Реакция разложения сульфата свинца, а также избыточная окисленность поверхности медного концентрата по данным минералогического анализа приводит к окислению As_4 и сульфидов мышьяка с образованием оксидов мышьяка. Также возможно прямое взаимодействие выделяющегося серного ангидрида с арсенопиритом. Действительно, даже в герметичной системе с нейтральной атмосферой в возгонах при обжиге рассматриваемого сырья фиксируется арсенилит (As_2O_3).

Для предотвращения появления оксидных форм мышьяка в возгонах необходимо либо вводить в шихту различные восстановители (углерод, СО), либо сульфидизаторы (элементную серу, пирит), либо смесь восстановителя и сульфидизатора.

В работе оценивалось влияние повышение температуры T от 500 до 650 °С при продолжительностях обжига τ , равных 30, 60 и 90 мин, анализировалось влияние введения в шихту элементной серы и бурого угля.

Относительные потери массы огарка в диапазоне температур 500-650 °С при различной продолжительности процесса увеличиваются экспоненциально, при этом потери массы при температуре 600 °С при продолжительности обжига 30, 60 и 90 мин составляют 3%, 4,3% и 5,6 % соответственно. Это косвенно указывает на торможение процесса деарсенизации при разложении арсенопирита.

Возгоны во время обжига в основном конденсировались в холодной зоне трубчатой печи (температура в данной зоне колебалась в диапазоне 120-170 °С), в конденсаторе и на фильтре АФА-ВП. Возгоны

собирались с разных участков с последующим анализом их фазового состава. Данные анализов показывают распределение фаз между возгонами, отобранными в разных точках, сравнительно одинаковое в пределах ошибки анализа.

Содержание мышьяка в огарках с повышением температуры в диапазоне 500-650 °С снижается по степенному закону, однако при этом на процесс деарсенизации очевидно оказывают влияние лимитирующие факторы: содержание мышьяка в огарке ниже 0,5 % при продолжительности обжига 30 мин достигается только при температурах выше 650 °С, при продолжительности 60 мин – при температурах выше 580-600 °С. При продолжительности обжига 90 мин при температуре 600 °С содержание мышьяка в огарке снизилось до 0,15 %.

Извлечение мышьяка в возгоны экспоненциально увеличивается с повышением температуры, при этом при продолжительности обжига 30 мин в диапазоне температур 500-600 °С извлечение в возгоны растет с 19 до 65 %, при 60 мин – с 30 до 85 %, при 90 мин при 600 °С извлечение мышьяка в возгоны составляет 93 %.

Возгоны мышьяка представлены смесью соединений: As_2O_3 , As_4S_3 и As_4S_4 – в различных соотношениях. Наблюдается следующая тенденция: при повышении температуры от 500 до 600 °С доля сульфидов мышьяка увеличивается с 20 до 57 % при продолжительности обжига 30 мин, с 29 до 69 % при продолжительности обжига 60 мин и составляет 84 % при 600 °С и продолжительности обжига 90 мин. Также отмечается тенденция увеличения доли реальгара в возгонах с увеличением температуры и продолжительности процесса. При 600 °С и про-

должительности обжига 90 мин доля реальгара составила 83,5 % (значения могут сильно варьироваться с учетом того, что рентгенофазовый анализ является полуколичественным).

При деарсенизации медного концентрата имеются лимитирующие факторы, которые снижают скорость и полноту процесса. Возможно, это связано с растворением меди, кобальта, никеля, висмута и серебра в структуре арсениопирита и замещением ими атомов железа. На эту возможность косвенно указывает минералогический анализ пробы концентрата, который показал ассоциацию арсениопирита с халькопиритом, кобальтом, никелем, висмутом и серебром.

Растворение меди, висмута и серебра в арсениопирите при разложении последнего приводит к образованию соответствующих арсенидов. Арсениды меди и серебра являются тугоплавкими устойчивыми соединениями, арсенид висмута – легкоплавким, образующим при обжиге спекательную фазу, тем самым замедляющую процесс деарсенизации. Замещения серы атомами мышьяка в халькопирите согласно Мёссбауэровскому анализу может также привести к большому кинетическим затруднениям процесса деарсенизации, требуя увеличение его продолжительности и температуры обжига.

Получен состав возгонов с большой долей содержания арсениолита, небольшой долей реальгара и отсутствием аурипигмента. Для получения возгонов преобладающего сульфидного состава с преимущественным получением сульфида мышьяка с высокой стехиометрией к сере, и для предотвращения появления в возгонах металлического или окисленного мышьяка необходимым

является добавление восстановителя (бурого угля, коксика, угарного газа) и/или сульфидизатора (элементарной серы, пирита).

Введение даже небольших добавок элементарной серы при температуре обжига 550 °С способствует резкому уменьшению содержания мышьяка в огарке и заметному извлечению его в возгоны, тогда как при более высоких температурах обжига такого существенного влияния не наблюдается, и до соотношения серы в шихте S:As= 1:1 практически не существенно.

Во всех случаях без введения в шихту элементарной серы получено резкое увеличение доли сульфидов мышьяка и реальгара в возгонах. Так, при обжиге 550 °С доля сульфидов мышьяка в возгонах при введении 3 % масс. угля увеличивается с 50 до 89 %, доля реальгара – 14-22 до 53 %, при обжиге 600 °С доля сульфидов мышьяка в возгонах увеличивается с 68 до 93 %, доля реальгара – с 14 до 93 %. При совместном введении в шихту элементарной серы и угля значительного эффекта не наблюдается.

Введение бурого угля способствует некоторому повышению эффективности процесса обжига и значительному увеличению доли сульфидов мышьяка и реальгара в возгонах, а также уменьшению степени десульфуризации.

Наиболее приемлемыми режимными параметрами процесса деарсенирующего обжига медного концентрата являются: $\tau = 60$ мин; $T = 600$ °С, введение 3 % масс. угля (коксика, бурого угля и т.д.).

Конденсированные возгоны имеют рыхлую порошкообразную структуру, поэтому для предотвращения дальнейшего окисления, разложения или рас-

творения сульфидов мышьяка, а также для получения компактных продуктов, в технологических условиях возгоны необходимо будет сплавить при температуре 200-300 °С с получением монолитных блоков. При получении сульфидов мышьяка с низкой стехиометрией к сере, к примеру, диморфита As_4S_3 или реальгара As_4S_4 , а не более стабильного аурипегмента As_2S_3 сплавление необходимо проводить в присутствии элементарной серы.

Для проведения деарсенирующего обжига предлагается использовать шнековую печь с электрическим нагревом по зонам, позволяющая последовательно проводить процессы сушки, прокалики, обжига и спекания как сыпучих, так и пастообразных материалов. При этом повышение качества термической обработки материалов достигается за счет расширения температурного диапазона, регулирования и контроля подачи материала в установку.

Преимуществом работы данной печи является повышение глубины термической обработки материалов путем расширения температурного диапазона обжига материалов от 400 до 800 °С, повышение качества термообработки из-за регулирования расхода шихтовых материалов и контроля температуры. Интенсификация удаления газовой смеси и пара из корпуса приводит к повышению производительности печи и более полной конденсации возгонов вне печного пространства.

Список литературы

- 1 Копылов, Н.И. Мышьяк / Н.И. Копылов, Ю.Д. Каминский. Новосибирск: Сибирское университетское изд-во, 2004. – 367 с.
- 2 Гамаюрова, В.С. Мышьяк в экологии и биологии / В.С. Гамаюрова – М.: Наука. – 1993. – 208 с.
- 3 Селиванов, Е.Н. Мышьяк в продуктах химико-металлургической переработки медно-цинковых концентратов / Е.Н. Селиванов, Д.О. Новиков., В.В. Беляев, Г.В. Скопов // Материалы XX Международной научно-практической конференции «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья», 15-16 апреля, 2019 г. – Россия, Екатеринбург. – С. 132-134.
- 4 Новиков, Д.О. Современные методы захоронения мышьяка и его соединений / Д.О. Новиков, Е.Н. Селиванов. // XXIII международная научно-практическая конференция современные проблемы экологии. – Тула, 2019. – 76-80.
- 5 Петров, И.М. Выбросы мышьяка металлургическими заводами России и их влияние на состояние окружающей среды / И.М. Петров, И.Ф. Вольфсон, А.И. Петрова // Экологический вестник России. – 2014. – №. 12. – С. 44-49.
- 6 Гасанов, А.А. Современное состояние мирового рынка мышьяка и его соединений / А.А. Гасанов, Е.Е. Гринберг, А.В. Наумов // Вестник российской академии наук. – 2016. – № 1. – С. 25-32.
- 7 Исабаев, С.М. Научные основы утилизации мышьяковистых техногенных отходов / С.М. Исабаев, Х. Кузгибекова, Т.А. Зиканова, Е.В. Жинова. // Труды международного конгресса «Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов». Техноген, 2012. – Екатеринбург. – 2012 – С. 72-76.
- 8 Турбина, З.И. Получение нетоксичных мышьяксодержащих соединений сплавлением арсената кальция со шлаками / З.И. Турбина, Ю.А. Козьмин, Н.И. Копылов. // Цветные металлы. – 2003 – № 2. – С. 33-34.
- 9 Розловский, А.А. Переработка мышьяковистых полупродуктов предприятий цветной металлургии / А.А. Розловский, В.А. Богданов // Цветные металлы. – 2003. – № 2. – С. 73-76.
- 10 Скопов, Г.В. Вывод из оборота и отдельная переработка полиметаллических полупродуктов металлургического производства / Г.В. Скопов, А.В. Матвеев. // Металлург. – 2011. – № 8. –С. 73-76.
- 11 Патент 22051 Казахстана. Способ удаления мышьяка из пылей свинцово-цинкового производства / А.У. Джусенов, Н.И. Ананьев, М.К. Жанбаев [и др.]. Заявл. 2008/0962.1, 25.08.2008. Оpubл. 15.12.2009. Бюл. № 12.
- 12 Патент 1539224 СССР, МПК С22В 30/04. Способ удаления мышьяка из металлургических пылей / Жумаев К.В., Жарменов А.А., Плакса Н.Е., Симкин Э.А. Заявл. 4383073/23-02, 23.02.1988 Оpubл. 30.01.1990. Бюл. № 4.
- 13 Деарсенизация золотосодержащих арсенипиритных руд/ Палеев П.Л., А.Н. Гуляшинов, Г.И. Хантургаева [и др.] // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2019. – № 3. – С. 181-185.

DEARSENIZING FIRING OF ARSENIC-CONTAINING SULPHIDE CONCENTRATES

Vasyunina N.V., Druzhinin K.E., Baksheev S.P., Burdakova E.A., Dubova I.V.,
Sustavov G.A.

glebsustavov@mail.ru

keywords: copper-arsenic concentrate, dearsenizing firing, auripigment, arsenic, arsenic-containing compounds

A method of dearsenizing firing in an inert atmosphere with the production of arsenic sulfides having the third hazard class in sublimations is proposed. The mineral, elemental and phase composition of raw materials are presented and analyzed. The results of the DTA are analyzed, according to which the temperature range optimal for conducting research is selected. A thermodynamic analysis of the possibility of obtaining various forms of arsenic sulfide at different operating parameters has been carried out. To carry out dearsenizing firing, a screw tube furnace is proposed as a pyrometallurgical equipment that allows to control the drying and firing temperatures of the material within a wide range, to divert the ignition into condensers, to ensure constant mixing of raw materials without its caking and sintering.

The study of the physicochemical properties of various types of initial sulfide-arsenic raw materials for metallurgical processing allows us to divide them into two groups significantly different in chemical and phase composition:

- materials in which sulfur, arsenic and iron are represented mainly by natural sulfide minerals;
- materials from conventional dumps of previous years, industrial products of metallurgical processing of our own and related industries with varying degrees of oxidation of sulfur and arsenic to sulfates, arsenates and

their complex compounds (sulfide-quartz industrial products, tailings, sludge, silt, dust, and so on).

Determination of the chemical, mineral and phase composition of characteristic samples of the materials under study showed that, depending on the type of enrichment products, including those supplied for finishing, the content of sulfur, arsenic and iron varies widely, reaching 20-40% for iron and sulfur, 10 -25% for arsenic.

Known methods for processing fine arsenic-containing waste are analyzed in this paper. One of the promising methods for converting arsenic into the sulfide form is the roasting of arsenopyrite ores at a temperature of 500-650 °C with sulfur-containing agents.

In this work, de-arsenizing roasting of arsenic-containing copper sulfide concentrates was carried out in a screw furnace in an inert environment (carrier gas - argon). Mineral analysis of the sample showed that the material is represented predominantly by sulfide minerals, among which the most common are chalcopyrite, pyrrhotite, arsenopyrite, sphalerite and pyrite. Galena, bismuthine, native bismuth, stannine, boulangerite, cubanite and covellite are present in the sample in sharply subordinate quantities. Copper concentrating minerals in the concentrate are chalcopyrite (mainly), cubanite, covellite, stannine, Fe-Cu sulfates. The arsenic concentrator mineral

is arsenopyrite, present in the concentrate in the form of free clastic particles 50-100 microns in size. According to the results of X-ray spectral analysis, the predominant components in the concentrate sample are iron, sulfur and copper with a content of 30.18; 16.32; 18.07 respectively. According to X-ray phase composition data, the sample contained a high content of iron carbonate and magnetite, as well as lead sulfate.

The results of DTA, carried out in an inert atmosphere on an SDTQ600 thermal analyzer, show that a noticeable rate of sublimation of copper concentrate in an inert atmosphere occurs at temperatures above 500 °C, the highest rate of sublimation is observed in the temperature range 500-650 °C.

The work assessed the effect of increasing temperature T from 500 to 650 °C with firing durations τ equal to 30, 60 and 90 minutes, and analyzed the effect of introducing elemental sulfur and brown coal into the charge.

The most acceptable operating parameters for the process of de-arsenizing roasting of copper concentrate are: $\tau = 60$ min; $T = 600$ °C, introduction of 3% wt. coal (coke, brown coal, etc.). When preparing arsenic sulfides with low stoichiometry to sulfur, for example, dimorphite As_4S_3 or realgar As_4S_4 , and not the more stable orpiment As_2S_3 , fusion must be carried out in the presence of elemental sulfur.

To carry out dearsenizing firing, it is proposed to use a screw furnace with electrical heating in zones, which allows sequential processes of drying, calcination, firing and sintering of both bulk and pasty materials. At the same time, improving the quality of heat treatment of materials is achieved by expanding the temperature range, regulating and controlling the supply of material to the installation