

Науки о Земле

УДК: 669.24'778.092.17:66.094.522

А.В. НИЦЕНКО, В.Е. ХРАПУНОВ, С.А. ТРЕБУХОВ,
А.С. ШЕНДЯПИН, А.К. КАСЫМЖАНОВА

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ДИАРСЕНИДА НИКЕЛЯ (NiAs_2) В ПРОЦЕССЕ ЕГО СУЛЬФИДИРОВАНИЯ

АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», г. Алматы

Приведены результаты экспериментального исследования влияния основных факторов на степень и скорость возгонки мышьяка из синтетического диарсенида никеля (NiAs_2) при его сульфидировании. Опыты проведены методом периодической термогравиметрии с рентгенофазовым и химическим анализами конденсированных фаз. На основании полученных результатов изучения влияния основных факторов на возгонку мышьяка из NiAs_2 выведены обобщенные многофакторные уравнения, позволяющие определять оптимальные параметры достижения высокой степени возгонки мышьяка из диарсенида никеля.

При пирометаллургической переработке никель-мышьякодержащего полиметаллического сырья мышьяк распределяется между всеми продуктами плавки, концентрируясь чаще всего в штейне и шпейзе. Циркуляция мышьяка внутри отдельных заводов между основными переделами, а также и между предприятиями различных производств способствует его накапливанию в виде токсичных условно отвальных продуктов, которые отрицательно воздействуют на окружающую среду [1,2]. Поэтому стадия удаления мышьяка из технологического процесса и перевод его в малотоксичные формы является одним из важных этапов переработки мышьякодержащего сырья. Одними из эффективных способов извлечения мышьяка из сырья являются методы, основанные на возгонке малотоксичных сульфидов мышьяка в нейтральной или восстановительной атмосфере при обычном давлении и особенно в вакууме [3-5].

Нами ранее был проведен анализ возможных реакций сульфидирования диарсенида никеля (NiAs_2) элементной серой и пиритом [6,7]. В работе [6] показано, что сульфидирование термодинамически возможно такими реагентами как сера, пирит и пирит в присутствии ограниченного количества кислорода в газовой фазе. Термодинамически предпочтительнее сульфидирование элементной серой и пиритом в присутствии ограниченного количества кислорода. Термодинамическим анализом реакций взаимодействия NiAs_2 с элементной серой показано, что вероятность протекания и состав конденсированных фаз определяется расходом сульфидизатора, температурой и давлением, причем при пониженном давлении и температуре 700 К наиболее вероятна реакция взаимодействия NiAs_2 с парами элементной серы с образованием дисульфида никеля и As_2S_3 в конденсированной фазе [7]. Изменение значения энергии Гиббса предполагаемых реакций взаимодействия NiAs_2 с пиритом в интервале 700-800 К варьирует от +57,2 до -25,1 кДж/моль. При пониженном давлении наиболее вероятна реакция с образованием $\text{Ni}_{11}\text{As}_8$, Fe_2S_3 и As_2S_3 , а также реакция с образованием NiAsS , Fe_2S_3 и As_2S_3 ; менее вероятно образование NiAsS и Fe_2S_3 с возгонкой мышьяка в форме тетрасульфида [6].

В данной работе приведены результаты экспериментального исследования влияния основных факторов на степень и скорость возгонки мышьяка из диарсенида никеля при его сульфидировании парами элементной серы или в смеси с пиритом в вакууме.

Закономерности возгонки мышьяка из диарсенида никеля исследовали на синтетически полученном препарате. Для получения диарсенида никеля использовали опилки металлического никеля, содержащего 99,5 масс. % Ni, и порошка, дважды перегнанного в вакууме элементного мышьяка, содержащего 99,2 масс. % As. Синтез осуществляли в эвакуированных кварцевых ампулах при температуре 600 °C в течение 48 часов с промежуточным вскрытием и измельчением огарка через 24 ч. Химическим анализом в нем обнаружено 71,5 % As и 28,5 % Ni. Рентгенофазовым анализом установлено наличие монофазы NiAs_2 .

В экспериментах использовалась элементная сера марки «осч», применяемый пирит содержал 44,5 % железа, 51,7 % серы и десятые доли Al, Pb, Cu, Mg.

Методика проведения опытов по исследованию влияния основных факторов на степень возгонки мышьяка из NiAs_2 состоит в следующем. В прокаленную фарфоровую лодочку помещалась навеска диарсенида никеля, а в кварцевую ампулу с открытым концом – навеска серы. Обе навески помещались в кварцевый реактор. Система промывалась аргоном и эвакуировалась. Затем кварцевая реакционная труба помещалась так, чтобы при ее погружении в нагретые до заданных температур электропечи навески размещались в изотермических зонах: низкотемпературной – для серы, высокотемпературной – для диарсенида никеля. При нагревании сера испарялась, пары серы проходили над поверхностью арсенида и реагировали с ним. Мышьяк соединялся с серой и возгонялся, конденсируясь в холодной зоне реактора.

При использовании пирита в качестве сульфидизатора реактор с лодочкой, в которой находилась смесь исследуемого арсенида и пирита, после промывки аргоном и откачки до требуемого давления помещался в изотермическую зону, предварительно нагретой до заданной температуры электропечи.

Момент достижения навесками необходимой температуры считался началом эксперимента. По окончании опыта кварцевый реактор вынимали из печи и охлаждали под вакуумом, лодочку с огарком и ампулу с остатками серы взвешивали. Огарки и конденсаты подвергали химическому и рентгенофазовому анализам.

По полученным данным рассчитывались степень сульфидирования NiAs_2 и степень возгонки мышьяка из диарсенида никеля. Условия и результаты опытов по возгонке мышьяка из диарсенида никеля при его сульфидировании серой приведены в табл. 1. Показано, что основное влияние на степень возгонки мышьяка из NiAs_2 оказывают температура, продолжительность обработки, количество реагирующей серы и давление. Рентгенофазовым анализом определено, что основой огарков является непрореагировавший диарсенид никеля, также присутствуют моноарсенид (NiAs), сульфоарсенид (NiAsS) и сульфиды никеля.

Таблица 1. Условия и результаты опытов по деарсениации NiAs_2 в парах элементной серы

Условия				Выход огарка, %	Сод-е в огарке, %		Ст. возг. As, %	Ст. сульф. NiAs_2 , %	Фазовый состав				
t, °C	P, кПа	τ, мин	Расход S, %		As	S			NiAs ₂	AsNi	$\text{Ni}_{1,23}\text{S}_{0,77}$	Ni	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Влияние температуры													
550	0,133	30	33,3	86,7	52,0	4,3	36,80	10,46	осн	+			
575	0,133	30	38,0	75,9	52,6	12,4	42,03	26,89					
600	0,133	30	35,9	69,0	46,3	17,0	53,62	33,49					
700	0,133	30	28,4	54,9	37,0	15,3	74,02	29,64					
Влияние давления													
575	0,04	30	32,5	74,9	45,5	6,71	50,72	14,30	осн	+	+	+	
575	0,133	30	38,0	75,9	52,6	12,4	42,03	26,89					
575	1,33	30	8,45	94,8	45,5	3,99	37,68	10,81	осн	+	+	+	
575	2,66	30	32,5	95,6	47,6	4,01	34,06	10,94	осн	+			
Влияние продолжительности													
575	0,133	10	23,1	93,8	49,7	2,98	32,61	7,99	осн	+	+		
575	0,133	20	30,5	87,9	45,5	4,4	42,03	11,06					

Окончание таблицы 1													
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
575	0,133	30	30,0	75,9	52,6	12,4	42,03	26,89					
575	0,133	60	29,5	76,6	46,0	9,49	49,28	20,77		+	+		
Влияние расхода серы													
575	0,133	30	7,35	74,5	57,6	10,3	37,68	21,91					
575	0,133	30	7,25	80,5	52,9	8,6	38,41	19,71					
575	0,133	30	19,5	66,2	56,0	9,0	46,38	17,03					
575	0,133	30	38,0	75,9	52,6	12,4	42,03	26,89					
575	0,133	30	46,6	73,4	53,1	6,1	45,22	12,79					
575	0,133	30	70,7	83,4	48,8	4,6	41,71	11,21					

По полученным экспериментальным данным были составлены частные уравнения, на основании которых выведены обобщенные многофакторные уравнения зависимости степени возгонки мышьяка (1) и сульфидирования NiAs_2 (2) от основных факторов:

$$\alpha_{\text{As}} = 1 - \exp(-e^{0,47} \cdot (t/1000)^{4,48} \cdot P^{-0,11} \cdot \tau^{0,29} \cdot m_S^{0,07}), \quad (1)$$

$$\alpha_S = 1 - \exp(-e^{-1,59} \cdot (t/1000)^{3,41} \cdot P^{-0,15} \cdot \tau^{0,66} \cdot m_S^{-0,21}), \quad (2)$$

где α – доля прореагированного вещества, %; t – температура, $^{\circ}\text{C}$; P – давление, кПа; τ – продолжительность, мин; S – количество серы, % от массы NiAs_2 .

При давлении 0,133 кПа средняя скорость процесса возгонки мышьяка из NiAs_2 описывается уравнением (3), а процесса сульфидирования NiAs_2 – уравнением (4), откуда $E_{\text{как}}$ рассмотренных процессов равна 30,85 и 33,37 кДж/моль, соответственно.

$$\lg V (\text{г/с}) = -1611,7/T - 1,7179, \quad (3)$$

$$\lg V (\text{г/с}) = -1742,9/T - 1,9036. \quad (4)$$

Таким образом, высокая степень разложения NiAs_2 до NiAs и NiAsS в парах серы в вакууме достигается при температуре $700 \ ^{\circ}\text{C}$ в течение 60 минут. Возгоны представляют собой смесь сульфидов мышьяка и элементной серы.

Большое влияние на степень возгонки мышьяка из NiAs_2 в процессе сульфидирования в смеси с пиритом (табл. 2) оказывает температура, особенно выше $600 \ ^{\circ}\text{C}$, увеличение продолжительности обработки в течение первых 60 минут. Изменение давления в интервале 0,066-2,66 кПа и расхода пирита от 20 до 100 % от массы арсенида почти не оказывают влияния. Таким образом, добавка пирита оказывает активирующее действие на скорость возгонки мышьяка из NiAs_2 в вакууме при температуре выше $600 \ ^{\circ}\text{C}$, когда происходит достаточно полное его разложение.

По полученным экспериментальным данным составлены частные уравнения зависимости степени возгонки мышьяка из NiAs_2 от основных факторов и обобщенное многофакторное уравнение, имеющее следующий вид:

$$\alpha_{\text{As}} = 1 - \exp(-e^{-5,83} \cdot (t/1000)^{3,13} \cdot P^{-0,10} \cdot \tau^{1,77} \cdot m_{\text{FeS}_2}^{-0,004}), \quad (5)$$

где FeS_2 – количество пирита, % от массы NiAs_2 .

Таблица 2. Условия и результаты опытов по возгонке мышьяка из NiAs_2 в смеси с пиритом

Условия				Выход огарка, %	Сод-е в огарке, %		Ст. возг. As, %
t, $^{\circ}\text{C}$	P, кПа	τ , мин	Расход FeS_2 , %		As	S	
1	2	3	4	5	6	7	8
Влияние температуры							
575	0,133	30	80	85,75	41,3	15,9	7,97

Окончание таблицы 2							
1	2	3	4	5	6	7	8
600	0,133	30	80	79,05	34,9	16,4	28,26
600	0,133	30	80	81,37	35,0	16,4	27,67
700	0,133	30	80	69,66	28,6	18,6	47,83
800	0,133	30	80	56,94	28,6	18,8	57,25
Влияние давления							
575	0,066	30	80	86,36	33,9	17,9	25,56
575	0,133	30	80	87,08	31,8	19,2	29,78
575	1,33	30	80	83,80	36,0	18,1	21,02
575	2,66	30	80	83,88	36,5	17,9	20,29
Влияние продолжительности							
575	0,133	20	80	90,73	40,7	17,8	5,80
575	0,133	30	80	86,56	41,4	16,0	8,01
575	0,133	60	80	75,86	30,7	18,2	39,14
Влияние расхода пирита							
575	0,133	30	20	93,68	50,8	8,8	17,39
575	0,133	30	60	87,85	43,5	13,5	14,33
575	0,133	30	100	86,23	32,8	19,2	18,12

Средняя скорость процесса возгонки мышьяка из диарсенида никеля в смеси с пиритом в зависимости от температуры при давлении 0,133 кПа описывается уравнением, откуда $E_{\text{каж}} = 26,32 \text{ кДж/моль}$:

$$\lg V (\text{г/с}) = -1374,6/T - 2,2016. \quad (6)$$

При температуре ниже 700 °C в огарках, кроме неразложившегося диарсенида никеля, присутствуют сульфид и сульфоарсенид никеля, сульфиды железа, никелевое железо, выше 700 °C обнаружены AsNi, FeNi, FeS. Возгоны представляли собой сульфиды мышьяка, в основном в форме AsS (As₂S₂).

Таким образом, показано, что в процессе сульфидирования NiAs₂ парами элементной серы в вакууме высокая степень возгонки мышьяка (74%) достигается при температуре 700 °C, что на 200-250 °C ниже, чем при ведении процесса без сульфидирования или в присутствии пирита. Видно, что при пониженном давлении пары элементной серы являются более активным реагентом, чем пирит, что, возможно, связано с невысокой скоростью термического разложения пирита с образованием пирротинов и выделением в газовую фазу серы.

ЛИТЕРАТУРА

- Медиханов Д.Г., Алипбергенов М.К., Исабаев С.М., Кузгебекова Х.М. Теория и практика удаления мышьяка при производстве меди. – Караганда: Карагандинская полиграфия, 2003. – 240 с.
- Копылов В.К., Каминский Ю.Д. Мышьяк. – Новосибирск: Сиб. унив., 2004. – 367 с.
- Исабаев С.М., Кузгебекова Х.М., Мильке Э.Г. Вывод мышьяка в нетоксичной форме из медно-мышьяковистого шлама // Комплексное использование минерального сырья. – 1982. – № 7. – С. 74-76.
- Нестеров В.Н., Исакова Р.А. Переработка шлаков свинцовых заводов методом возгонки под вакуумом // Труды Института металлургии и обогащения АН КазССР. – 1950. – Т. 2. – С. 86-90.
- Нестеров В.Н., Исакова Р.А. Переработка шлаков методом возгонки под вакуумом // Известия АН КазССР. Сер. металлургия и обогащение. – 1958. – Вып. 3. – С. 53-60.
- Бузубаева А.Т., Храпунов В.Е., Луганов В.А., Ниценко А.В. Термодинамическое обоснование сульфидирования арсенидов никеля // Комплексное использование минерального сырья. – 2011. – № 2. – С. 26-32.
- Бузубаева А.Т., Храпунов В.Е., Ниценко А.В., Луганов В.А. Термодинамический анализ процесса сульфидирования диарсенида никеля элементной серой // Вестник КазНТУ. – 2011. – № 6. – С. 156-162.

REFERENCES

1. Medianov D.G., Alipbergenov M.K., Isabaev S.M., Kuzgibekova H.M. *Teoriya i praktika udalenija mysh'jaka pri proizvodstve medi*, 2003, 240 (in Russ).
2. Kopylov V.K., Kaminskij Ju.D. *Mysh'jak*, 2004, 367 (in Russ).
3. Isabaev S.M., Kuzgibekova H.M., Mil'ke Je.G. *Kompleksnoe is-pol'zovanie mineral'nogo syr'ja*, 1982, 7, 74-76 (in Russ).
4. Nesterov V.N., Isakova R.A. *Trudy Instituta metallurgii i obogawenija AN KazSSR*, 1950, 2, 86-90 (in Russ).
5. Nesterov V.N., Isakova R.A. *Izvestija AN KazSSR. Ser. metallurgija i obogawenie*, 1958, 3, 53-60 (in Russ).
6. Buzaubaeva A.T., Khrapunov V.E., Lukanov V.A., Nitcenko A.V. *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ja*, 2011, 2, 26-32 (in Russ).
7. Buzaubaeva A.T., Khrapunov V.E., Nitcenko A.V., Lukanov V.A. *Vestnik KazNTU*, 2011, 6, 156-162 (in Russ).

Ниценко А.В., Храпунов В.Е., Требухов С.А., Шендыапин А.С., Қасымжанова А.Қ.

НИКЕЛЬ ДИОРСЕНИДІН (NiAs_2) СУЛЬФИДТЕНДІРУ ҮРДІСІНДЕГІ
ОНЫҢ ТЕРМИЯЛЫҚ ҮДҮРАУЫ

«Жер туралы ғылымдар, металургия және кен байыту орталығы» АҚ, Алматы

Синтетикалық никель диарсенидін (NiAs_2) сульфидтендіру кезіндегі мышьякты айдау жылдамдығы мен дәрежесіне негізгі себептер есерінің зерттеу нәтижелері көлтірілген. Тәжірибелер конденсируленген фазаны периодты термогравиметрлік әдіспен, рентгенфазалық және химиялық талдау жолымен жүргізілді. Алынған нәтижелер негізінде мышьякты NiAs_2 -ден айдауға негізгі факторлары зерттелді, көпфакторлы жалпы теңдеуі көлтіріліп шығарылды, никель диарсенидімен мышьякты айдаудың ең жоғары дәрежесіне қол жеткізуге мүмкіндік беретін онтайлы параметрлер аныкталды.

A.V. Nitsenko, V.E. Khrapunov, S.A. Trebukhov, A.S. Shendyapin, A.K. Kassymzhanova

THERMAL DECOMPOSITION OF NICKEL DIARSENIDE (NiAs_2)
IN THE PROCESS OF SULPHIDIZING OF IT

(Center for Earth Sciences, Metallurgy and Enrichment), Almaty

Results of experimental research of influence of main factors on degree and rate of sublimation of arsenic from nickel diarsenide (NiAs_2) synthetically produced in sulfidizing process were given in the work. Experiments were carried out by method of periodic thermogravimetry with x-ray phase and chemical analyses of condensed phases. Generalized multi-factor equations, which make possible to determine the optimal parameters to achieve a high degree of sublimation of arsenic from nickel dinoarsenide were derived on base of results of research the influence of main factors on sublimation of arsenic from NiAs_2 .