

МЕТАЛЛУРГИЯ

Научная статья
УДК 669.334.422

EDN: OPJCSF

DOI: 10.21285/1814-3520-2024-2-386-396



Влияние параметров обжига на удаление мышьяка из пыли медеплавильного производства

С.В. Мамяченков¹, Д.И. Блудова^{2✉}, Н.А. Ханжин³

¹⁻³Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

Резюме. Цель – разработка способа обжига сульфидных медь-мышьяксодержащих материалов для удаления мышьяка. Объектом исследования явились образцы «тонкой» пыли медеплавильного производства следующего состава, масс. %: 34,89 Zn; 20,02 Cu; 17,74 Pb; 17,07 Fe; 7,12 As; 0,92 Sb; 0,69 Sn; 0,63 Ca; 0,42 Mo; 0,34 K. Химический состав материалов анализировали с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра SHIMADZU EDX-7000, дифрактометра Bruker D8 Advance. Процесс обжига осуществляли в лабораторной трубчатой печи при температуре 550–800 °С, продолжительности 60–120 мин, добавке в шихту FeS₂ в количестве 25–50%. В результате проведенных лабораторных экспериментов были определены условия процесса, при которых остаточное содержание токсичного мышьяка в огарках составило до 0,3 масс. %: температура – 750–800 °С, продолжительность – 1,5–2,0 ч (в инертной атмосфере), содержание пиритного концентрата в шихте – 30 масс. %. При этом извлечение As в газовую фазу достигает 91–96%. Показано, что для снижения температуры обработки до 600 °С необходимо добавить в смесь медеплавильной пыли с пиритом восстановитель (отсев кокса) либо повысить долю пирита в навеске до 50 масс. % и выдержать смесь в течение 1,5–2,0 ч (в инертной среде – атмосфере аргона и азота – или при недостатке кислорода в дутье). При этом извлечение As в газовую фазу составляет до 97%. Рентгеноспектральный анализ полученного осадка на охлаждаемых концах кварцевых трубок печи при выходе газов, образующихся в результате обжига, показал, что данный материал преимущественно (до 93%) состоит из мышьяка. Получаемый огарок на 94 масс. % представлен соединениями железа, цинка, меди и свинца. Таким образом, получаемый в результате обжига «тонких» пылей медеплавильного производства огарок пригоден для возврата в процесс производства меди.

Ключевые слова: медеплавильная пыль, удаление мышьяка, обжиг, возгонка, нейтральная среда

Для цитирования: Мамяченков С.В., Блудова Д.И., Ханжин Н.А. Влияние параметров обжига на удаление мышьяка из пыли медеплавильного производства // iPolytech Journal. 2024. Т. 28. № 2. С. 386–396. <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2024-2-386-396>. EDN: OPJCSF.

METALLURGY

Original article

Effect of roasting parameters on arsenic removal from copper smelting dust

Sergey V. Mamyachenkov¹, Dana I. Bludova^{2✉}, Nikita A. Khanzhin³

¹⁻³Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia

Abstract. In this study, we develop a roasting method for removing arsenic from sulfide copper-arsenic-containing materials. The object of the study was fine dust from copper smelting production of the following composition (wt%): 34.89 – Zn; 20.02 – Cu; 17.74 – Pb; 17.07 – Fe; 7.12 – As; 0.92 – Sb; 0.69 – Sn; 0.63 – Ca; 0.42 – Mo; and 0.34 – K. The chemical composition of the materials was analyzed using an SHIMADZU EDX-7000 energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer and a Bruker D8 Advance diffractometer. The roasting process was carried out in a laboratory tube furnace at a temperature of 550–800 °C for 60–120 minutes with the addition of 25–50% of FeS₂ to the charge. Optimal conditions for reducing residual arsenic in the calcine to less than 0.3 wt% were identified: a temperature of 750–800 °C, a duration of 1.5–2.0 h (in an inert atmosphere), and the use of 30 wt% of pyrite concentrate in the charge. Arsenic removal to the gas phase reached 91–96%. It is shown that in order to reduce the processing temperature to 600 °C, it is necessary to add a reducing agent (coke fines) to the mixture of copper smelting dust with pyrite or increase the proportion of pyrite in the test charge to 50 wt% and hold the mixture for 1.5–2.0 h under inert atmosphere (argon and nitrogen) or low-oxygen blast. Arsenic removal to the gas

phase reached 97%. X-ray spectral analysis of the residue deposited on the cooled ends of quartz tubes following the release of gases formed during roasting revealed that this material is predominantly (up to 93%) composed of arsenic. The resulting calcine contained 94 wt% of iron, zinc, copper and lead compounds. Therefore, the calcine obtained during the roasting of fine dust from copper smelting production is suitable for returning to the copper production process.

Keywords: copper smelting dust, arsenic removal, roasting, sublimation, neutral atmosphere

For citation: Mamyachenkov S.V., Bludova D.I., Khanzhin N.A. Effect of roasting parameters on arsenic removal from copper smelting dust. *iPolytech Journal*. 2024;28(2):386-396. (In Russ.). <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2024-2-386-396>. EDN: OPJCSF.

ВВЕДЕНИЕ

Производство меди занимает лидирующие позиции во всем мире благодаря широкому применению данного металла в различных областях [1–3].

Проблема удаления мышьяка в процессе производства меди для предприятий стоит особенно остро [4, 5]. При пирометаллургической переработке медьсодержащих сульфидных руд и концентратов образуется значительное количество тонкодисперсных побочных продуктов, в том числе мышьяксодержащих пылей и кеков. Данные техногенные продукты благодаря высокой токсичности непригодны для длительного хранения, а для их захоронения требуются особые меры предосторожности. По предварительным оценкам, при переработке 1 млн т сульфидных медных и медно-цинковых концентратов поступление мышьяка на российские медеплавильные заводы составляет 2 тыс. т, что многократно превышает потребности в нем [6]. В таких условиях задача удаления мышьяка из отходов и промпродуктов медеплавильного производства и последующее захоронение мышьяка в виде стабильных соединений является актуальной [7].

Результаты распределения примесных элементов по продуктам переработки сульфидных медных концентратов по схеме, включающей автогенную плавку, конвертирование штейна и флотационное обеднение шлаков, данные о химических составах сырья на медеплавильных предприятиях и о формах нахождения мышьяка в концентрирующих его продуктах (пыль, шлам), позволяют сделать вывод, что пыли электрофильтров при производстве меди имеют повышенное (от 6,0 до 9,0%) содержание мышьяка⁴ [7]. Всего в пылях концентрируется около 35–

40% As из исходного сырья [9, 10], что связано с низкими температурами возгонки соединений этого полуметалла.

Сущность обжига, применяемого для удаления мышьяка из сложного многокомпонентного сырья⁵ [11, 12], заключается в том, что в процессе термической обработки в трубчатой печи мышьяксодержащих материалов («тонкой» медеплавильной пыли совместно с пиритным концентратом) при 600–750 °C в условиях недостатка кислорода присутствующие в концентратах мышьяковистые химические соединения подвергаются разложению. Полученные продукты реагируют с сернистым ангидридом, твердыми сульфидами Zn, Fe, Cu и Pb, в результате чего образуются летучие соединения мышьяка [14]. Указанные соединения отгоняются из рабочего пространства печи с помощью потока воздуха или инертного газа и конденсируются в виде порошкообразного твердого осадка. При этом кислород, участвующий в химических взаимодействиях, расходуется в основном на окисление железа и серы [15–17].

Целью проведения лабораторных исследований было определение оптимальных условий обжига «тонких» пылей медеплавильного производства для удаления из материала мышьяка в газовую фазу.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В лабораторных исследованиях использовалась «тонкая» пыль медеплавильного производства, полученная из электрофильтров, следующего элементного состава, масс. %: 34,89 Zn; 20,02 Cu; 17,74 Pb; 17,07 Fe; 7,12 As; 0,92 Sb; 0,69 Sn; 0,63 Ca; 0,42 Mo; 0,34 K.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа пыли, основными фазами, в которых находится мышьяк, являются As₂O₃, As₂S₃;

⁴Новиков Д.О. Физико-химическое обоснование утилизации мышьяковистых кеков медно-цинкового производства: дис. ... канд. тех. наук: 05.16.02. Екатеринбург, 2021. 133 с.

⁵Масленицкий И.Н., Чугаев Л.В., Борбат В.Ф., Никитин М.В., Стрижко Л.С. Металлургия благородных металлов: учебник. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Металлургия, 1987. 432 с.

цинксодержащие соединения представлены ZnO, ZnS, ZnSO₄; медь находится в виде CuO, CuS, CuSO₄, железо представлено соединениями FeO, FeS₂, Fe₂(SO₄)₃, свинец – фазой PbS.

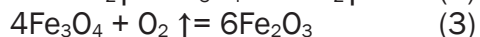
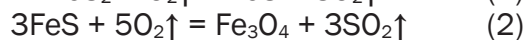
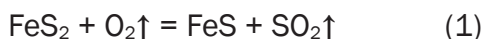
Некондиционный пиритный концентрат, применяемый в экспериментах по обжигу техногенной пыли, имеет следующий химический состав, масс. %: 48,06 Fe; 21,11 S; 8,48 Cu; 6,50 As; 5,38 Si; 4,42 Pb; 2,12 Sb; 1,93 Zn; 1,41 Ca; 0,51 K.

Конечным продуктом операции обжига является порошкообразный огарок, содержащий сульфиды и оксиды металлов (цинка, железа, меди и свинца) с незначительным количеством соединений кальция и серы. Огарок представляет собой однородный материал от темно-коричневого до черного оттенка.

Химический состав исходной пыли и огарка после обжига анализировали с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра SHIMADZU EDX-7000 (Япония). Также был проведен рентгенофазовый анализ огарка на дифрактометре Bruker D8 Advance. Качественный фазовый анализ выполнялся с использованием пакета Bruker DiffracSuite EVA v6.0 и базы данных эталонных дифракционных спектров ICDD PDF-2 (v. 2019). Полуколичественный фазовый анализ проводился в пакете полнопрофильного анализа Bruker TOPAS 5.0 по методу Ритвельда; кристаллические структуры взяты из открытой базы данных Crystallography Open Database⁶.

ОСНОВЫ ХИМИЗМА ПРОЦЕССА

При переработке пирометаллургическими методами сульфидных материалов имеет значение температура образования сульфатов, оксидов и сульфидов. Прежде всего, при температурах 450–500 °С начинается процесс окисления сульфида железа с образованием пирротина как промежуточного продукта. Далее, FeS окисляется до магнетита, который в дальнейшем переходит в гематит:



При повышении температуры выше 600 °С сульфид железа диссоциирует на пирротин и газообразную серу:



При температуре обжига ниже 500 °С скорость окислительных реакций невелика, и в огарке может присутствовать существенная доля неокисленных частиц FeS. Несмотря на то что окисление сульфидов протекает полнее с повышением температуры, при температурах выше 900–950 °С происходит частичное оплавление огарка вследствие образования относительно легкоплавких эвтектических смесей. В результате этого материал спекается с получением плотных малопористых огарков, сложно поддающихся дальнейшей гидрометаллургической переработке [14, 15]. Это обстоятельство необходимо учитывать, если технологическая схема переработки сульфидных материалов после обжига предполагает последующую гидрометаллургическую стадию с выделением целевых металлов в раствор.

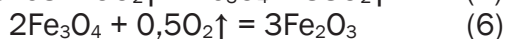
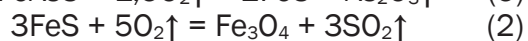
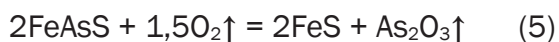
На показатели обжига также существенно влияет концентрация кислорода в газовой фазе. Так, при низком парциальном давлении кислорода скорость окисления FeS снижается, в то же время при чрезмерно высокой концентрации кислорода скорость процесса может увеличиться настолько, что при недостаточном теплообмене тепло экзотермических реакций не будет успевать рассеиваться в окружающем пространстве и температура частиц превысит предел 950 °С, в результате чего они сплавляются и структура получившегося материала будет недостаточно пористой [16].

На практике установлено, что оптимальная температура обжига сульфидного материала зависит от его вещественного состава и колеблется в пределах 500–700 °С. Согласно расчетам и экспериментальным исследованиям разных авторов, в случае перегрева навески ее температура может превышать температуру в печи на 300–400 °С. Для получения пористого огарка необходимо понизить количество подаваемого в печь воздуха или снизить концентрацию кислорода в газовой фазе [17, 18]. Минимизировать

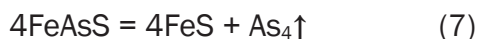
⁶Crystallography Open Database. Режим доступа: <http://www.crystallography.net> (дата обращения: 23.02.2024).

возможность перегрева частиц при обжиге можно, наладив теплообмен между смесью материалов при обжиге, что рациональнее сделать, например, осуществляя обжиг во вращающейся печи.

Поведение арсенопирита при окислительном обжиге во многом аналогично поведению пирита. Интенсивное окисление арсенопирита начинается при 450 °С и протекает с образованием пирротина, магнетита и оксида мышьяка (III) [14]:



При температурах выше 600 °С окислению арсенопирита предшествует его диссоциация с образованием пирротина по реакции (7):



Выделяющийся газообразный мышьяк окисляется до оксида (III) по реакции (8):



А пирротин окисляется до гематита.

Образующийся оксид мышьяка (III) обладает высокой летучестью. Так, при 457 °С упругость паров As_2O_3 составляет 0,1 МПа, поэтому мышьяк в виде оксида As_2O_3 переходит в газовую фазу.

Однако при избытке кислорода оксид мышьяка (III) может окислиться до оксида (V) [16]:



В зависимости от условий обжига и вещества состава обжигаемого материала оксид мышьяка (V) частично может оставаться в огарке в неизменном состоянии или вступать во взаимодействие с оксидами железа, образуя арсенаты железа (II) и (III): $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2$ и FeAsO_4 . Так как пентоксид мышьяка и арсенаты железа нелетучи [19], мышьяк, окисленный до As (V), остается в огарке. Это нежелательно, т.к. при последующем выщелачивании огарка мышьяк будет переходить в раствор, что делает последующую гидрометаллургическую стадию переработки нецелесообразной [20]. Поэтому при обжиге пыли мышьяк необходимо переводить в газовую фазу, и при обжиге материала рекомендуется поддерживать слабоокисли-

тельную атмосферу, где высока вероятность образования летучего оксида As_2O_3 .

ЛАБОРАТОРНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО ОБЖИГУ ПЫЛИ

В начальной стадии исследования проводили опыты в потоке нейтрального газа (в качестве которых использовались аргон и азот) с добавкой пирита в количестве 30 масс. % в смесь с пылью в диапазоне рабочих температур 550–800 °С с шагом 50 °С. Продолжительность обработки составляла 90 мин.

В следующей серии опытов определяли влияние температуры обжига на удаление мышьяка в присутствии восстановителя в составе смеси материалов, для чего готовили навеску, состоящую из пыли, 30 масс. % пиритного концентрата и 30 масс. % отсевов кокса. Эксперименты по обжигу проводились аналогично предыдущим в потоке нейтрального газа, диапазон температур процесса составлял 550–800 °С с шагом 50 °С, продолжительность оставалась прежней.

В целях нахождения оптимальных условий процесса изменяли также величину продолжительности обжига, ее значение составляло 60, 90 и 120 мин.

Далее, проводили опыты с изменением доли пиритного (FeS_2) концентрата в навеске от 25 до 50 масс. % пыли и восстановителя в количестве от 20 до 30 масс. % пыли.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Варьирование отдельных параметров обжига смеси пыли с пиритом, и их влияние на удаление мышьяка из пыли показано в табл. 1.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ОБЖИГА НА ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЫШЬЯКА В ГАЗОВУЮ ФАЗУ

Температура обжига. На основе элементного анализа огарка, полученного при различных температурах обжига, определяли, как изменяются показатели извлечения мышьяка при нагреве смеси медеплавильной пыли и пирита в отсутствии и при наличии восстановителя.

Полученные данные позволяют сделать следующие выводы:

По мере изменения температуры процесса от 550 °С до 700 °С для отгонки мышьяка оказывается более эффективен обжиг смеси

Таблица 1. Влияние параметров обжига на величину извлечения мышьяка в газовую фазу

Table 1. Roasting parameters effect on maximum arsenic extraction into the gas phase

Температура, °С	Продолжительность, мин	Состав смеси	Остаточное содержание As в огарке, %	Извлечение As, %
Влияние температуры в отсутствие восстановителя				
550	90	Пыль + 30% FeS ₂	4,06	46,97
600	90	Пыль + 30% FeS ₂	2,19	72,11
650	90	Пыль + 30% FeS ₂	2,64	66,13
700	90	Пыль + 30% FeS ₂	2,95	62,85
750	90	Пыль + 30% FeS ₂	0,30	96,42
800	90	Пыль + 30% FeS ₂	0,40	95,11
Влияние температуры при добавке восстановителя				
550	90	Пыль + 30% FeS ₂ + 30% C	2,40	60,67
600	90	Пыль + 30% FeS ₂ + 30% C	0,68	89,30
650	90	Пыль + 30% FeS ₂ + 30% C	1,09	82,90
700	90	Пыль + 30% FeS ₂ + 30% C	1,44	77,55
750	90	Пыль + 30% FeS ₂ + 30% C	1,02	84,38
800	90	Пыль + 30% FeS ₂ + 30% C	1,23	81,17
850	90	Пыль + 30% FeS ₂ + 30% C	0,30	97,00
Влияние продолжительности процесса				
700	60	Пыль + 30% FeS ₂	4,62	40,95
700	90	Пыль + 30% FeS ₂	2,95	62,85
750	90	Пыль + 30% FeS ₂	0,30	96,42
750	120	Пыль + 30% FeS ₂	0,72	90,93
Влияние доли пирита в навеске				
750	90	Пыль + 25% FeS ₂	5,63	34,90
750	90	Пыль + 30% FeS ₂	0,30	96,42
600	90	Пыль + 30% FeS ₂	2,19	72,11
600	90	Пыль + 50% FeS ₂	0,78	88,97
Совместное влияние восстановителя и пирита				
600	90	Пыль + 30% FeS ₂ + 0% C	2,19	72,11
600	90	Пыль + 40% FeS ₂ + 20% C	0,57	90,69
600	90	Пыль + 30% FeS ₂ + 30% C	0,68	89,30

пыли с пиритом с добавкой восстановителя, однако при повышении температуры обжига до 750 °С и выше зависимость меняется: более высокие показатели извлечения мышьяка достигаются при обработке смеси, состоящей только из пыли и пирита (без восстановителя). В данных условиях при 750 °С удалось добиться максимального извлечения мышьяка в газовую фазу 96%. Однако при наличии восстановителя в навеске максимальное значение извлечения мышьяка в газовую фазу при 600 °С составило 89%.

При этом минимальная величина извлечения мышьяка составила 47% при температуре обжига пыли 550 °С, без добавки восстановителя. Установлено, что добавка в навеску отсевов кокса позволяет снизить температуру процесса, при которой идет интенсивная отгонка As₂O₃. Извлечение мышьяка в присутствии кокса в навеске при тех же 550 °С поднялось до 61%.

Продолжительность обжига. Согласно данным табл. 1, количество удаленного мышьяка при одинаковом составе навески (доле пирита в навеске 30 масс. %) заметно снижалось при уменьшении продолжительности обжига с 90 до 60 мин – при температуре обжига 700 °С извлечение мышьяка в газовую фазу снижалось с 63% до 41%. В то же время увеличение продолжительности обработки до 120 мин не приводило к улучшению показателя извлечения мышьяка.

Доля пиритного концентрата. Кроме того, негативно влияло уменьшение доли пирита в навеске: снижение с 30 до 25 масс. % от количества пыли приводило к ухудшению извлечения мышьяка с 96 до 35% при оптимальных условиях (температура обжига 750 °С, продолжительность процесса 90 мин). Увеличение в навеске доли FeS₂ до 50 масс. % медеплавильной пыли позволило поднять извлечение мышьяка с 72% до 89%,

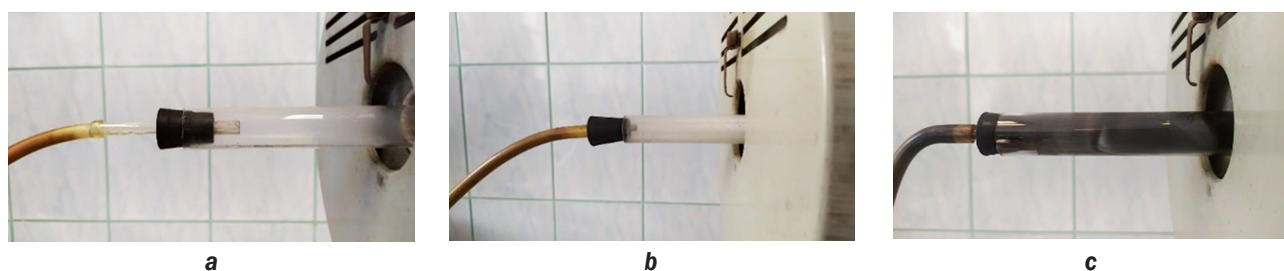


Рис. 1. Стадии появления осадка на охлаждаемом конце кварцевой трубки: а – до включения печи; б – через 10 мин после включения печи (при нагреве до 500°C); с – после завершения опыта (при нагреве до 800°C)

Fig. 1. Deposition stages at the cooled end of the quartz tube: a – before switching on the furnace; b – 10 min after switching on the furnace (when heated up to 500°C); c – after completion of the experiment (when heated up to 800°C)

несмотря на то, что обжиг проводился при температуре 600°C.

Совместное влияние доли пиритного концентрата и восстановителя. В случае присутствия в навеске одновременно пирита и восстановителя варьирование их количества несущественно влияет на степень удаления мышьяка. Однако с помощью обеих добавок, внесенных вместе, температуру обжига, при которой извлечение токсичного компонента пыли достигает 90%, удается снизить до 600°C.

Форма мышьяка. При обжиге смеси пыли с пиритом в инертной атмосфере на охлаждаемых частях кварцевых трубок, через которые подавалось дутье, появляется характерный сухой осадок (рис. 1), который достаточно легко удаляется с поверхности трубки (рис. 2).

Рентгеноспектральный анализ осадка показал, что данный материал преимущественно (до 93%) состоит из мышьяка, остальное представлено оксидами кальция, калия, бария, а также соединениями серы.

Результаты химического анализа огарков, полученных в опытах, когда было достиг-



Рис. 2. Внешний вид осадка на охлаждаемых концах кварцевых трубок

Fig. 2. Sediment on the cooled ends of quartz tubes

нуто максимальное значение извлечения мышьяка в газовую фазу (выше 89%), показаны в табл. 2.

Огарок, согласно данным рентгеноспектрального анализа, на 94–96 масс. % представлен соединениями железа, цинка, меди и свинца, то есть пригоден для возврата в процесс производства меди и может быть

Таблица 2. Элементный состав огарка после удаления мышьяка в газовую фазу

Table 2. Elemental composition of cinder after arsenic removal into the gas phase

Содержание в исходной пыли, %	As	Zn	Cu	Fe	Pb
	7,12	34,89	20,02	17,07	17,74
Содержание в огарке, %					
Извлечение As, %	As	Zn	Cu	Fe	Pb
88,97	0,78	25,89	17,63	38,73	13,45
89,30	0,68	29,99	19,15	31,04	15,45
90,69	0,57	27,63	17,53	36,76	13,92
90,93	0,72	29,29	18,27	34,16	14,30
96,42	0,31	29,37	18,60	35,11	13,63
95,11	0,40	28,19	17,87	34,98	12,81
97,00	0,33	24,33	13,48	42,85	9,58
97,00	0,27	25,26	14,63	46,43	9,43

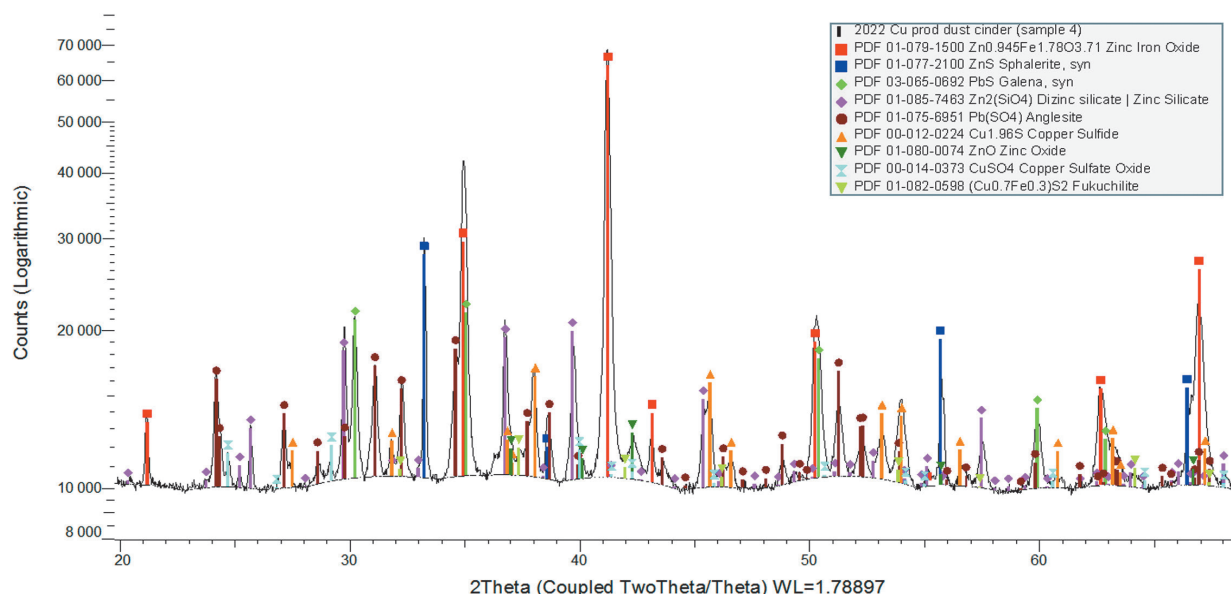


Рис. 3. Качественный фазовый анализ огарка после обжига (фрагмент дифрактограммы, DiffracSuite EVA v6.0; ICDD PDF-2 2019; логарифмический масштаб по оси y)

Fig. 3. Qualitative phase analysis of cinder after roasting (diffraction pattern fragment, DiffracSuite EVA v6.0; ICDD PDF-2 2019; logarithmic scale along the y-axis)

направлен непосредственно в плавильный агрегат. Остаточное содержание мышьяка находится в диапазоне 0,3–0,9%, то есть не превышает 1 масс. %, что подтверждается данными качественного и количественного анализов огарка после обжига, приведенными на рис. 3–4.

Также была осуществлена серия опытов по обжигу пыли с заменой пиритного концентрата в навеске на сульфидный цинковый концентрат, которая показала достаточно высокую эффективность. Удаление мышьяка из «тонкой» пыли электрофильтров в газовую фазу в этом случае достигает 87–88%.

Таким образом, для удаления токсичного компонента с сохранением цинка и меди в огарке, при переработке пыли медеплавильного производства следует рассмотреть вариант окислительного обжига, когда смесь пыли с некондиционным пиритным концентратом и восстановителем в равных долях (по 30 масс. %) подвергают нагреву до 850–900 °C и выдержке смеси в течение 1 ч в слабоокислительной атмосфере, которая достигается подачей воздушного дутья в течение всего процесса обжига.

Так как при недостатке кислорода максимального окисления сульфидной серы не происходит, при реализации технологии в

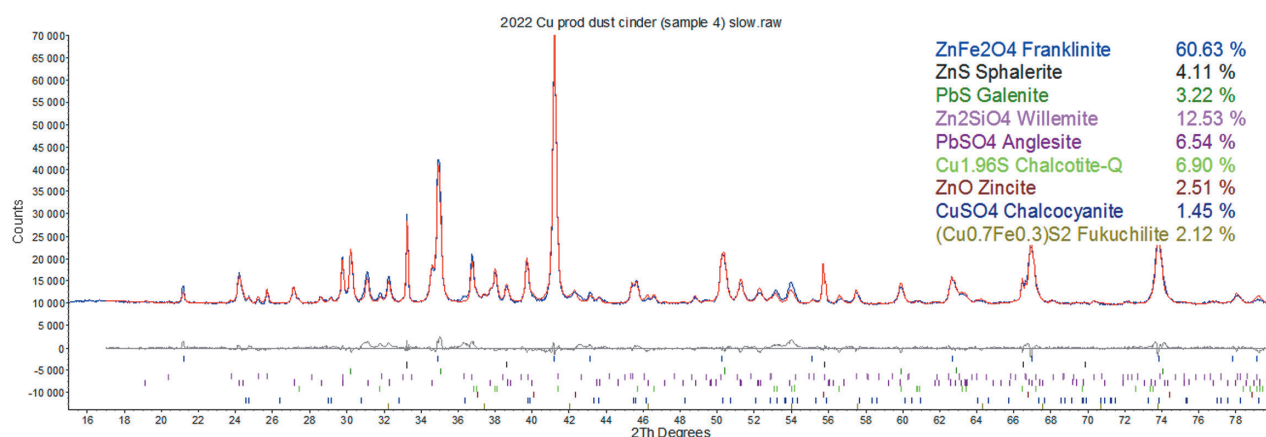


Рис. 4. Полуколичественный фазовый анализ огарка методом Ритвельда (в легенде приведена доля фаз в вес. %)

Fig. 4. Semi-quantitative phase analysis of cinder with the Rietveld method. The legend shows the phase's proportion in the mass percentage %

промышленном масштабе рекомендуется проведение двухстадийного обжига. На первой стадии обжига, проводимой в условиях ограниченного доступа воздуха, мышьяк в виде As_2O_3 отгоняется в газовую фазу, а полученный огарок поступает на вторую стадию, где уже при избытке кислорода происходит окисление сульфидной серы.

Подобный эффект достигается при одностадийном противоточном обжиге, когда исходный материал в первый период обжига контактирует с уже частично использованными газами, имеющими невысокое содержание кислорода в них. Вследствие чего в первый период обжига будет удаляться мышьяк, а по мере дальнейшего продвижения материала в печи он будет контактировать с обогащенным кислородом газом, и огарок на выходе из печи становится беднее не только по мышьяку, но и по сере.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведения лабораторных исследований по удалению мышьяка из «тонких» пылей медеплавильного производства предлагается способ обжига материала совместно с некондиционным пиритным концентратом.

1. Были определены условия процесса, при которых остаточное содержание токсичного элемента в огарках составляет менее 0,30 масс. % и одновременно удается сохранить целевые металлы (медь, цинк, железо, свинец), что позволяет возвращать полученный промпродукт в производство меди на стадии конвертирования.

2. Установлено, что на удаление мышьяка в газовую фазу определяющее влияние оказывает температура обработки, продолжительность обжига, доля пирита и наличие восстановителя в навеске.

3. Было найдено, что при обжиге шихтовой смеси при температуре 750–800 °С в течение 1,5 ч в инертной атмосфере из навески пыли с 30 масс. % пиритного концентрата извлечение мышьяка в газовую фазу достигает 91–96%.

4. Показано, что возможно снизить температуру пирометаллургической обработки до 600 °С, для чего в смесь медеплавильной пыли с пиритом требуется добавить восстановитель или же повысить долю пирита в навеске до 50 масс. % и выдержать смесь в течение 1,5 ч в инертной среде или при использовать дутье с недостатком кислорода. При этом извлечение мышьяка в газовую фазу достигает 89–91%.

5. При добавлении в шихтовую смесь восстановителя в количестве 30% и подаче воздушного дутья извлечение мышьяка увеличивается до 97% при условии, что обжиг ведется при температуре 850 °С. Однако при этом возгоняются свинец и часть цинка, а в огарке концентрируется железо и интенсивно протекают процессы ферритизации цинка и меди, что делает нецелесообразным последующее выщелачивание полученного материала. Поэтому одним из вариантов переработки огарка после стадии деарсенизации может быть вельцевание совместно с другими цинксодержащими отходами (кеками или пылями).

Список источников

1. Shoir M., Khojiev S., Rakhmataliev S., Ibrohim A., Mukhammadali M. Modern technologies of copper production // International Journal of Engineering and Information Systems. 2021. Vol. 5. Iss. 5. P. 106–120.
2. Шайбакова Л.Ф. Мировые и российские тенденции инновационного развития производства меди // Региональная экономика и управление: электронный научный журнал. 2018. № 3. Режим доступа: <https://eee-region.ru/article/5505/> (дата обращения: 29.09.2023).
3. Юсупходжаев А.А., Хожиев Ш.Т., Сайназаров А.М., Курбанов Б.Т. Современное состояние и перспективы развития автогенных процессов переработки сульфидных медных концентратов // Инновационное развитие науки и образования: сб. статей X Междунар. науч.-практ. конф. (г. Пенза, 10 марта 2020 г.). Пенза: Наука и Просвещение, 2020. С. 20–24. EDN: XPWZJH.
4. Мильке Э.Г., Кузгибеков Х.М., Исабаев С.М. Пирометаллургическая переработка медномышьяковистого шлама // Комплексное использование минерального сырья. 1990. № 1. С. 64–66.
5. Васильев А.А., Урлапкина Н.Н., Минеев Г.Г. Экстракционная очистка медного электролита от мышьяка // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2017. Т. 21. № 11. С. 160–168. <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2017-10-160-168>. EDN: ZSKHBN.
6. Набойченко С.С., Мамяченков С.В., Карелов С.В. Мышьяк в цветной металлургии: монография. Екатеринбург: УрО РАН, 2004. 240 с. EDN: QMZNIZ.
7. Селиванов Е.Н., Новиков Д.О., Беляев В.В., Скопов Г.В. Распределение мышьяка по продуктам пирометаллургической переработки медно-цинкового концентрата // Цветные металлы. 2020. № 1. С. 14–18. <https://doi.org/10.17580/tsm.2020.01.02>. EDN: MXVZTP.

8. Пономарева Е.И., Соловьева В.Д., Боброва В.В. Мышьяк в свинцово-цинковом и медном производствах // Комплексное использование минерального сырья. 1978. № 1. С. 66–71.
9. Федотова Е.И., Курп Л.Д., Калинина Э.И. К вопросу распределения мышьяка по продуктам медеплавильного производства // Труды института Унипромедь. 1972. Вып. 15. С. 135–138.
10. Yang Jiejie, Guo Ziwen, Jiang Luhua, Sarkodie E.K., Li Kewei, Shi Jiaxin, et al. Cadmium, lead and arsenic contamination in an abandoned nonferrous metal smelting site in southern China: chemical speciation and mobility // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2022. Vol. 239. P. 113617. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2022.113617>.
11. Пат. № 2483129, Российская Федерация, С22В 7/00. Способ обезвреживания мышьяксодержащих сульфидных кеков / О.Г. Передерий, С.Э. Кляйн, В.А. Потылицин, В.В. Воронов, А.В. Воронов, Е.Н. Селиванов; заявитель и патентообладатель Государственный научно-исследовательский, проектный и конструкторский институт горного дела и металлургии цветных металлов ФГУП «Гипроцветмет». Заявл. 02.03.2012; опубл. 27.05.2013. Бюл. № 5.
12. Палфи П., Молнар Л., Вирчикова Э. Идентификация и удаление мышьяка из пиритных и цинк-сульфидных концентратов // Цветные металлы. 2005. № 5-6. С. 79–82. EDN: QAFIBT.
13. Li Lin, Wang Jingxiu, Wu Chengqian, Ghahreman A. An environmentally friendly method for efficient atmospheric oxidation of pyrrhotite in arsenopyrite/pyrite calcine // *Chemical Engineering Journal Advances*. 2021. Vol. 7. P. 100122. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.100122>.
14. Исабаев С.М., Кузибекова Х.М., Жинова Е.В., Зиканова Т.А. Разработка технологии окислительного обжига золотомышьяковистых концентратов двойной упорности // Комплексное использование минерального сырья. 2015. Вып. 294. № 3. С. 27–31. EDN: ZAAZZB.
15. Антипов Н.И. Вывод мышьяка из технологического цикла в производстве цветных металлов // Цветные металлы. 1996. № 4. С. 56–59.
16. Ганимов М.Д. [и др.]. Поведение мышьяка и редких металлов при окислительном обжиге // Цветные металлы. 1961. № 12. С. 21.
17. Wang Hong-yang, Zhu Rong, Dong Kai, Zhang Si-qi, Wang Yun, Lan Xin-yi. Effect of injection of different gases on removal of arsenic in form of dust from molten copper smelting slag prior to recovery process // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2023. Vol. 33. Iss. 4. P. 1258–1270. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(23\)66180-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(23)66180-1).
18. Paleev P.L., Gulyashinov P.A., Gulyashinov A.N. Thermodynamic modeling of dearsenation of rebellious gold-quartz-arsenic ore in water vapor // *Journal of Mining Science*. 2016. Vol. 52. P. 373–377. <https://doi.org/10.1134/S1062739116020526>.
19. Tang Xiao-wei, He Yue-hui. Arsenic extraction from copper concentrate using controlled oxidative roasting and filtration process // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2023. Vol. 33. Iss. 10. P. 3198–3209. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(23\)66327-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(23)66327-7).
20. Yao Wen-ming, Min Xiao-bo, Li Qing-zhu, Li Kai-zhong, Wang Yun-yan, Wang Qing-wei, et al. Formation of arsenic-copper-containing particles and their sulfation decomposition mechanism in copper smelting flue gas // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2021. Vol. 31. Iss. 7. P. 2153–2164. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(21\)65645-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(21)65645-5).

References

1. Shoiria M., Khojiev S., Rakhmataliev S., Ibrohim A., Mukhammadali M. Modern technologies of copper production. *International Journal of Engineering and Information Systems*. 2021;5(5):106-120.
2. Shajbakova L.F. Global and Russian tendencies of innovative development of copper production. *Regional economy and management: electronic scientific journal*. 2018;3. Available from: <https://eee-region.ru/article/5505/> [Accessed 29th September 2023]. (In Russ.).
3. Yusupkhodjaev A.A., Saynazarov A.M., Khojiev Sh.T., Kurbanov B.T. Current state and prospects for the development of autogenous processes for processing sulfide copper concentrates. In: *Innovacionnoe razvitie nauki i obrazovaniya: sbornik statej X Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoj konferencii = Innovative development of science and education: collected articles of the 10th International scientific and practical conference*. 10 March 2020, Penza. Penza: Nauka i Prosveshchenie; 2020, p. 20-24. (In Russ.). EDN: XPWZJH.
4. Mil'ke E.G., Kuzgibekov H.M., Isabaev S.M. Pyrometallurgical processing of copper-arsenic sludge. *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya*. 1990;1:64-66. (In Russ.).
5. Vasiliev A.A., Uralpina N.N., Mineev G.G. Solvent extraction of arsenic from copper electrolyte. *Proceedings of Irkutsk State Technical University*. 2017;21(10):160-168. (In Russ.). <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2017-10-160-168>. EDN: ZSKHBN.
6. Naboichenko S.S., Mamyachenkov S.V., Karelov S.V. *Arsenic in non-ferrous metallurgy*. Ekaterinburg: UrO RAN; 2004, 240 p. (In Russ.). EDN: QMZNIZ.
7. Selivanov E.N., Novikov D.O., Belyaev V.V., Skopov G.V. Distribution of arsenic between the pyrometallurgical products of copper-zinc concentrate. *Tsvetnye Metally*. 2020;1:14-18. (In Russ.). <https://doi.org/10.17580/tsm.2020.01.02>. EDN: MXVZTP.

8. Ponomareva E.I., Solovieva V.D., Bobrova V.V. Arsenic in lead-zinc and copper production. *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya*. 1978;1:66-71. (In Russ.).
9. Fedotova E.I., Kupp L.D., Kalinina E.I. On the issue of arsenic distribution among copper smelting products. *Trudy institutata Unipromed'*. 1972;15:135-138. (In Russ.).
10. Yang Jiejie, Guo Ziwen, Jiang Luhua, Sarkodie E.K., Li Kewei, Shi Jiaxin, et al. Cadmium, lead and arsenic contamination in an abandoned nonferrous metal smelting site in southern China: chemical speciation and mobility. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2022;239:113617. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2022.113617>.
11. Perederiy O.G., Klyain S.E., Potylitsin V.A., Voronov V.V., Voronov A.V., Selivanov E.N. *Method for neutralizing arsenic-containing sulfide cakes*. Patent RF, no. 2483129; 2013. (In Russ.).
12. Palfi P., Molnar L., Virchikova E. Identification and removal of arsenic from pyrite and zinc sulfide concentrates. *Tsvetnye metally*. 2005;5-6:79-82. (In Russ.). EDN: QAFIBT.
13. Li Lin, Wang Jingxiu, Wu Chengqian, Ghahreman A. An environmentally friendly method for efficient atmospheric oxidation of pyrrhotite in arsenopyrite/pyrite calcine. *Chemical Engineering Journal Advances*. 2021;7:100122. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.100122>.
14. Isabaev S.M., Kuzibekova H.M., Zhinova E.V., Zikanova T.A. Development of technology for oxidizing roasting of gold-arsenic concentrates of double persistence. *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya*. 2015;294(3):27-31. (In Russ.). EDN: ZAAZZB.
15. Antipov N.I. Arsenic removal from the technological cycle in non-ferrous metal production. *Tsvetnye metally*. 1996;4:56-59. (In Russ.).
16. Ganimov M.D., et al. Arsenic and rare metals behavior during oxidative roasting. *Tsvetnye metally*. 1961;12:21. (In Russ.).
17. Wang Hong-yang, Zhu Rong, Dong Kai, Zhang Si-qi, Wang Yun, Lan Xin-yi. Effect of injection of different gases on removal of arsenic in form of dust from molten copper smelting slag prior to recovery process. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2023;33(4):1258-1270. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(23\)66180-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(23)66180-1).
18. Paleev P.L., Gulyashinov P.A., Gulyashinov A.N. Thermodynamic modeling of dearsenation of rebellious gold-quartz-arsenic ore in water vapor. *Journal of Mining Science*. 2016;52:373-377. <https://doi.org/10.1134/S1062739116020526>.
19. Tang Xiao-wei, He Yue-hui. Arsenic extraction from copper concentrate using controlled oxidative roasting and filtration process. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2023;33(10):3198-3209. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(23\)66327-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(23)66327-7).
20. Yao Wen-ming, Min Xiao-bo, Li Qing-zhu, Li Kai-zhong, Wang Yun-yan, Wang Qing-wei, et al. Formation of arsenic-copper-containing particles and their sulfation decomposition mechanism in copper smelting flue gas. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2021;31(7):2153-2164. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(21\)65645-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(21)65645-5).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Мамяченков Сергей Владимирович,

Д.Т.Н., С.Н.С.,
заведующий кафедрой металлургии
цветных металлов,
Уральский федеральный университет имени
первого Президента России Б.Н. Ельцина,
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, Россия
s.v.mamiachenkov@urfu.ru
<https://orcid.org/0000-0001-6070-8746>

Блудова Дана Иршековна,

ассистент кафедры
металлургии цветных металлов,
Уральский федеральный университет имени
первого Президента России Б.Н. Ельцина,
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, Россия
✉ dana.bludova@urfu.ru

Ханжин Никита Андреевич,

аспирант,
Уральский федеральный университет имени
первого Президента России Б.Н. Ельцина,
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, Россия
Khanzhinn@ya.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Sergey V. Mamyachenkov,

Dr. Sci. (Eng.), Senior Researcher,
Head of the Department
of Non-Ferrous Metals Metallurgy,
Ural Federal University named after
the First President of Russia B.N. Yeltsin,
19, Mira St., Ekaterinburg 620002, Russia
s.v.mamiachenkov@urfu.ru
<https://orcid.org/0000-0001-6070-8746>

Dana I. Bludova,

Assistant Professor of the Department
of Non-Ferrous Metals Metallurgy,
Ural Federal University named after
the First President of Russia B.N. Yeltsin,
19, Mira St., Ekaterinburg 620002, Russia
✉ dana.bludova@urfu.ru

Nikita A. Khanzhin,

Postgraduate Student,
Ural Federal University named after
the First President of Russia B.N. Yeltsin,
19, Mira St., Ekaterinburg 620002, Russia
Khanzhinn@ya.ru

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Мамяченков Сергей Владимирович является членом редакционной коллегии журнала «iPolytech Journal» с 2015 года, но не имеет отношения к решению опубликовать эту статью. Статья прошла принятую в журнале процедуру рецензирования. Об иных конфликтах авторы не заявляли.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Информация о статье

Статья поступила в редакцию 09.03.2024 г.; одобрена после рецензирования 16.04.2024 г.; принята к публикации 20.05.2024 г.

Contribution of the authors

The authors contributed equally to the article.

Conflict of interests

Sergey V. Mamyachenkov has been a member of the iPolytech Journal Editorial Board since 2015 but he was not involved in making decision about accepting the present article for publication. The article was subjected to the Journal's review procedure. The authors do not report any other conflicts of interest.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

Information about the article

The article was submitted 09.03.2024; approved after reviewing 16.04.2024; accepted for publication 20.05.2024.