

## The Modern Ecological Safety Technologies for Superhard Materials Powders Processing

*Bogatyreva G.P., Ilnitskaja G.D.,  
Olejnik N.A., Nevstruev G.F., Zajtseva I.N.*

*The Institute of Superhard Materials of NASU, Kiev*

The united system from superhard materials powders synthesis up to instrument manufacture consists of consecutive processes: synthesis, extraction, classification and sorting, tools manufacture. The results of mechanical and physicochemical processes for technologies of superhard materials synthesis products treatment are introduced. The processes are applied for treatment technologies that provide technical and economic indices increase, powders uniformity by strength and linear sizes.

**Key words:** superhard materials synthesis, synthetic diamond, cubic boron nitride.

Received 28 September, 2009

УДК 669.778.054.8-982

## Вакуумтермическое удаление мышьяка из промпродуктов и отходов металлургических производств с использованием сульфидизаторов

*Ниценко А.В., Храпунов В.Е., Абрамов А.С.,  
Требухов С.А., Молдабаев М.*

*АО «Центр наук о земле, металлургии и обогащения», Алматы, Казахстан*

Приведены результаты экспериментального изучения процесса возгонки мышьяка из арсенидов кобальта в присутствии пирита или серы в вакууме. Показано, что при увеличении расхода пирита (серы), продолжительности и температуры процесса, а также при понижении давления в системе наблюдается увеличение степени возгонки мышьяка. Установлено, что использование пирита в качестве сульфидизатора более эффективно, чем применение серы.

**Ключевые слова:** возгонка мышьяка, арсениды кобальта, сульфидизатор.

Наведено результати експериментального вивчення процесу возгонки арсену з арсенідів кобальту в присутності піриту чи сірки у вакуумі. Показано, що при збільшенні витрат піриту (сірки), тривалості та температури процесу, а також при зниженні тиску у системі спостерігається підвищення ступеню возгонки арсену. Встановлено, що використання піриту як сульфідизатора більш ефективно, ніж застосування сірки.

**Ключові слова:** возгонка арсену, арсенідів кобальту, сульфідизатор.

В 1960-х гг. в металлургическую переработку начали вовлекаться бедные по основным металлам и некондиционные руды и концентраты с высокой долей в них вредных примесей, в том числе мышьяка. В последующие годы актуальными становятся вывод мышьяка из технологического цикла металлургических предприятий и его захоронение, безопасное для окру-

жающей среды. Ужесточение требований к охране окружающей среды позволило перевести работу многих заводов цветной металлургии на современные высокоэффективные и экологически безопасные технологии. Перспективными направлениями являются методы переработки мышьяксодержащих концентратов, вторичного сырья и промпродуктов, отвечающие требова-

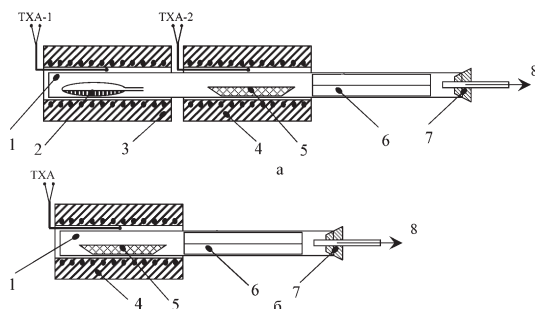


Рис.1. Лабораторная установка для сульфидирования арсенидов кобальта в парах элементарной серы (а) и в смеси с пиритом (б) при пониженном давлении: 1 – вакуумный кварцевый реактор; 2 – кварцевая ампула с навеской элементарной серы; 3 – низкотемпературная электропечь; 4 – высокотемпературная электропечь; 5 – алундовая лодочка с навеской арсенида кобальта; 6 – съемный фарфоровый конденсатор; 7 – вакуумное уплотнение; 8 – к вакуумному насосу.

нием охраны окружающей среды, к которым относятся возгоночный обжиг в нейтральной, слабовосстановительной, серосодержащей среде [1, 2] или в вакууме [3–5] с удалением мышьяка в малотоксичной металлической или сульфидной форме.

Одними из наиболее прочных соединений мышьяка являются кобальтсодержащие минералы и продукты их термического разложения.

Арсениды кобальта трудно поддаются термическому разрушению с возгонкой мышьяка: даже в вакууме они разлагаются с большой скоростью при температуре выше 1000 °С. Значительно ускорить возгонку мышьяка возможно в присутствии пирита или паров серы. Поэтому для создания и оптимизации вакуумтермической технологии переработки кобальтсодержащего сырья в лаборатории вакуумных процессов АО «Центра наук о Земле, металлургии и обогащения» были исследованы закономерности процесса возгонки мышьяка из арсенидов кобальта при пониженном давлении в присутствии паров серы и в смеси с пиритом.

Кобальт с мышьяком образует ряд соединений. Наиболее часто встречаются в сырье или формируются в процессе термического разложения сульфоарсенидов арсениды  $CoAs_2$ ,  $CoAs$  и  $Co_2As$ .

Изучение процесса сульфидирования арсенидов кобальта при пониженном давлении осуществляли термогравиметрическим методом с периодическим взвешиванием навески исходного препарата на горизонтальной вакуумной установке с кварцевым реактором (рис.1), химическим, рентгенофазовым и минералогическим анализами огарков и конденсатов. Экспериментальное исследование проводили с синтетически полученными арсенидами кобальта.

Опыты по исследованию влияния основных факторов на степень возгонки мышьяка из ар-

сенидов кобальта в присутствии паров элементарной серы проводили с навесками арсенида кобальта и серы по 3 г, помещенных в прокаленную фарфоровую лодочку и кварцевую ампулу с открытым концом соответственно. Система промывалась аргоном и эвакуировалась. Затем лодочка и ампула устанавливались в кварцевой реакционной трубе так, чтобы при погружении трубы в нагретые до заданных температур электропечи навески размещались в изотермических зонах: низкотемпературной для серы и высокотемпературной для арсенида кобальта. При нагревании сера испарялась, пары серы проходили над поверхностью арсенида и реагировали с ним. Мышьяк соединялся с серой и испарялся, конденсируясь в холодной зоне.

При использовании пирита в качестве сульфидизатора навески арсенида кобальта брались по 2 г. Реактор с лодочкой, в которой находилась смесь арсенида кобальта и пирита, после промывки аргоном и откачки до требуемого давления помещался в изотермическую зону электропечи, предварительно нагретой до заданной температуры. Момент достижения навесками необходимой температуры считался началом опыта. По окончании опыта кварцевый реактор вынимали из печи и охлаждали под вакуумом, лодочку с огарком и ампулу с остатками серы взвешивали, а огарок анализировали

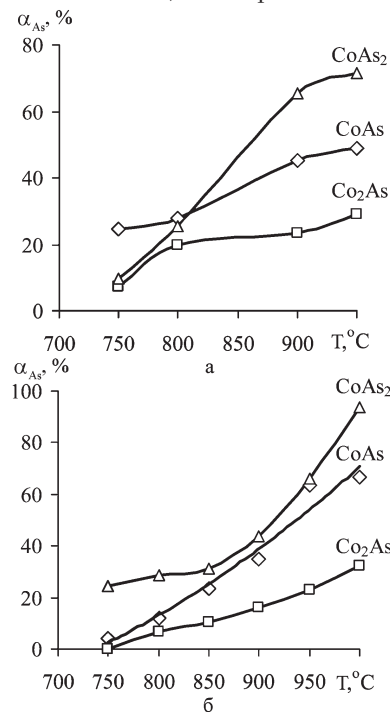


Рис.2. Влияние температуры (Т) обработки на степень возгонки мышьяка ( $\alpha_{As}$ ) из арсенидов кобальта при использовании в качестве сульфидизатора пирита (а) или паров серы (б).

### Коэффициенты обобщенных уравнений (1), (2)

Материал	A	n1	n2	n3	n4	E <sub>каж</sub> , кДж/моль
CoAs <sub>2</sub>	-4,12/-1,74	7,49/8,617	-0,11/-0,25	0,79/0,376	0,55/0,31	57,9/132,0
CoAs	-2,23/-3,9	11,49/3,085	-0,25/-0,09	0,55/0,359	0,23/0,53	145,8/60,8
Co <sub>2</sub> As	-11,1/-10,8	6,61/6,605	-1,20/-0,24	0,80/1,142	0,82/1,22	96,7/99,5

*Примечание.* В числителе – сульфидирование парами элементарной серы, в знаменателе – сульфидирование в смеси с пиритом.

на содержание мышьяка. Кроме того, производили рентгенофазовый и минералогический анализы огарка и конденсата.

Конденсат состоял из сульфидов мышьяка различного состава, в огарке были обнаружены арсениды и сульфиды кобальта, пирротины различного состава.

Было исследовано влияние расхода сульфидизатора, температуры, давления и продолжительности вакуумной обработки на степень возгонки мышьяка из арсенидов кобальта.

Изучение влияния температуры процесса на степень возгонки мышьяка из арсенидов кобальта проводили при постоянных давлениях (1,33 или 0,04 кПа), продолжительности обработки (30 мин), расходе серы (≈ 80 %) или пирита (80–100 % от массы арсенида кобальта). Результаты опытов приведены на рис.2. Видно, что степень возгонки мышьяка из всех исследованных арсенидов возрастает с увеличением температуры и содержания мышьяка в исходном арсениде, то есть в ряду Co<sub>2</sub>As – CoAs – CoAs<sub>2</sub>.

На примере моноарсенида кобальта (CoAs) показано влияние основных факторов на степень возгонки мышьяка (рис.3), для сравнения приведены результаты ранее проведенных опытов по возгонке мышьяка без сульфидизаторов.

Видно, что применение сульфидизаторов заметно увеличивает степень возгонки мышьяка, без которых возгонка начинается лишь при температурах более 1000 °С. При температурах менее 900–950 °С использование пирита в качестве сульфидизатора более эффективно, чем серы. С увеличением расхода серы и пирита возрастает и степень возгонки мышьяка, причем увеличение расхода пирита сильнее влияет на нее, особенно до 80 % от массы CoAs, затем увеличение степени возгонки замедляется. Увеличение продолжительности

обработки до 60 мин, повышение температуры, понижение давления (особенно ниже 0,13 кПа) значительно повышают степень возгонки мышьяка из CoAs.

Такая же закономерность наблюдается и для других арсенидов кобальта.

Уравнения зависимости степени возгонки мышьяка при сульфидировании арсенидов кобальта парами элементарной серы (1) или пиритом (2) имеют вид:

$$\alpha_{As} = 1 - \exp [-e^{-A} (t/1000)^{n1} P^{n2} \tau^{n3} S^{n4}]; \quad (1)$$

$$\alpha_{As} = 1 - \exp [-e^{-A} (t/1000)^{n1} P^{n2} \tau^{n3} FeS_2^{n4}], \quad (2)$$

где  $\alpha_{As}$  – степень возгонки мышьяка, в долях единицы;  $t$  – температура, °С;  $P$  – давление, кПа;  $\tau$  – время, мин;  $S$ ,  $FeS_2$  – количество серы и пирита, % от массы арсенида кобальта;  $A$ ,  $n1$ ,  $n2$ ,  $n3$ ,  $n4$  – эмпирические коэффициенты (таблица).

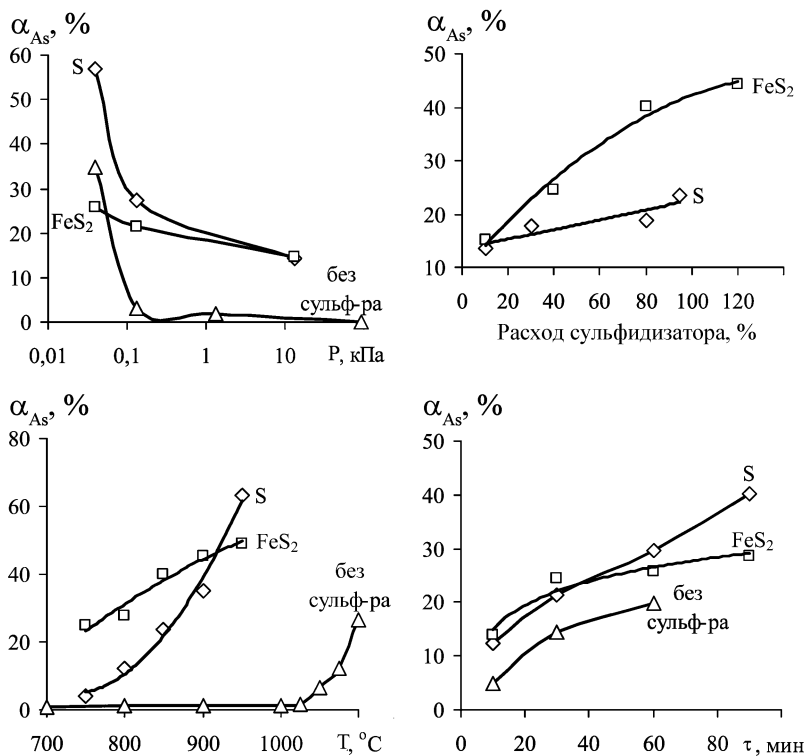


Рис.3. Влияние основных факторов процесса на степень возгонки мышьяка из моноарсенида кобальта (серии опытов проводились при постоянных  $t = 850$  °С,  $P = 1,33$  кПа,  $\tau = 30$  мин, расход  $S = 40$  %, расход  $FeS_2 = 50$  %).

По величине коэффициентов  $n_1$ – $n_4$  видно, что наиболее сильное влияние на степень возгонки оказывает температура, влияние остальных факторов проявляется слабее.

Определено, что степень возгонки мышьяка из арсенидов кобальта в присутствии пирита при температуре до 900 °С, наиболее интересной с точки зрения возможности аппаратурного оформления, заметно выше, чем в присутствии паров элементной серы. Это, возможно, связано с тем, что имеется более тесный контакт частиц арсенидов кобальта с выделяющейся серой от разложения пирита, которая, вероятно, более активна, чем элементная.

Таким образом, возгонка мышьяка из арсенидов кобальта в вакууме может быть осуществлена в присутствии паров серы или в смеси с пиритом при температуре 800–900 °С и давлении 1,33–0,13 кПа в течение 30 мин.

Кроме того, были впервые найдены кинетические закономерности процессов термического разложения и сульфидирования  $\text{CoAs}_2$ ,  $\text{CoAs}$  и  $\text{Co}_2\text{As}$  от основных факторов в вакууме, экспериментально определено давление пара мышьяка над арсенидами кобальта и показано, что в вакууме в парах серы разложение  $\text{CoAs}_2$  и  $\text{CoAs}$  с образованием низших арсенидов и выделением мышьяка происходит через образование кобальтина ( $\text{CoAsS}$ ), а  $\text{Co}_2\text{As}$  — с образованием  $\text{CoAs}$  и  $\text{Co}_x\text{As}_y$  и сульфидов кобальта переменного состава. На основании проведенных исследований были составлены рекомендации по практическому осуществлению процесса.

При проведении процесса в вибровакuumном аппарате за счет более высокого коэффициента теплоотдачи, снижения сопротивления выходу паров из глубины слоя, активного перемешивания материала продолжительность переработки может быть сокращена. Использование в качестве сульфидизатора пирита эффективнее, чем серы, но ведет к большому разубоживанию сырья, что нежелательно, особенно для золото-содержащих материалов.

#### Список литературы

1. Исабаев С.М., Кузгибекова Х., Чунаева В.Д. Закономерности взаимодействия арсенидов меди, кобальта, железа с серой в неравновесных условиях // Журн. неорган. химии. — 1999. — Т. 44, № 12. — С. 2057–2058.
2. Чунаева В.Д., Исабаев С.М., Мулдагалиева Р.А. Сульфидирование кобальтмышьяковых соединений ( $\text{CoAsS}$ ,  $\text{CoAs}_2$ ,  $\text{CoAs}$ ) пиритом // Там же. — 1995. — Т. 68, вып. 12. — С. 1960–1963.
3. Нестеров В.Н., Исакова Р.А. Переработка шпейзы методом возгонки под вакуумом // Изв. АН КазССР. Сер. металлургии, обогащения и огнеупоров. — 1958. — № 3. — С. 53–61.
4. Жумабекова Н.Н., Храпунов В.Е., Марки И.А. и др. Взаимодействие диарсенида кобальта с серой при пониженном давлении // Комплекс. использ. минерал. сырья. — 2007. — № 5. — С. 66–71.
5. Храпунов В.Е., Жумабекова Н.Н., Требухов С.А. и др. Исследование процесса сульфидирования моноарсенида кобальта элементной серой // Там же. — 2008. — № 1. — С. 92–99.

Поступила в редакцию 28.09.09

## Arsenium Vacuum and Thermal Extraction from End Products and Metallurgy Wastes by Sulfide Agents Application

*Nitsenko A.V., Khrapunov V.E., Abramov A.S., Trebukhov S.A., Moldabaev M.*

*JSC «Center of the Sciences of the Earth, Metallurgy and Ores Benefication», Almaty, Kazakhstan*

The results of arsenic sublimation process from cobalt arsenides experimental investigation in vacuum at pyrite or sulfur presence are resulted. It is displayed that under pyrite (sulfur) consumption, process duration and temperature increase and also under system pressure decrease an arsenium sublimation degree increase is observed. It is established that pyrite as sulfide agents application efficiency is major than application of sulfur.

**Key words:** arsenic sublimation process, cobalt arsenides, sulfide agents.

Received 28 September, 2009