

А. В. НИЦЕНКО*, Н. М. БУРАБАЕВА, С. А. ТРЕБУХОВ, Б. Б. БОЛАТБЕКОВ

Институт металлургии и обогащения, КазНУТУ имени К. И. Сатпаева, Алматы, Казахстан,
*e-mail: alina.nitsenko@gmail.com

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ВОЗГОНКИ МЫШЬЯКА ИЗ СИНТЕТИЧЕСКОГО СУЛЬФОАРСЕНИДА МЕДИ ПРИ ПОНИЖЕННОМ ДАВЛЕНИИ

Резюме. Одним из эффективных способов извлечения мышьяка является термическая обработка в вакууме. Для создания и совершенствования экологически безопасных технологий переработки мышьяксоодержащего сырья необходимо получение данных о термическом поведении характерных для данного материала мышьяксоодержащих соединений. В работе приведены результаты экспериментального изучения влияния основных параметров на возгонку мышьяка из синтетического лаути-та, являющегося аналогом одного из распространенных сульфидов меди в природе. Эксперименты выполнены с помощью термогравиметрического способа в изотермических условиях. На основании полученных данных установлено, что на степень возгонки мышьяка положительно влияет, кроме повышения температуры и понижения давления, увеличение продолжительности выдержки. На основании результатов рентгенофазового анализа установлено, что синтетический аналог природного соединения CuAsS (лаутит) при давлении 0,133 кПа и времени выдержки 20 мин. разлагается в две стадии. При температуре 345-445 °С в результате разложения лаути-та образуется теннантит, который далее при температуре 595-725 °С разлагается до сульфида меди, при этом возгоны представляют собой сплав сульфидов мышьяка. На основании полученных частных уравнений зависимости степени возгонки мышьяка от основных параметров было составлено многофакторное уравнение, позволяющее определить оптимальные параметры для высокой степени извлечения мышьяка из CuAsS с разрушением до сульфидов меди и мышьяковистых возгонов.

Ключевые слова: лаутит, мышьяк, температура, пониженное давление, деарсенация, многофакторное уравнение, термогравиметрический метод

Введение. Значительную часть мировых запасов сырья представляют мышьяково-полиметаллические месторождения [1-4], в рудах которых мышьяк содержится, как правило, в виде сульфидов, которые в процессе обогащения переходят в концентрат и при отсутствии предварительной стадии деарсенации далее распределяются по всем продуктам металлургического передела, что ухудшает качество продукции и условия труда работников предприятий. Но, несмотря на большое количество разработанных технологий, исследования в области создания новых и совершенствования существующих технологий переработки мышьяксоодержащего сырья являются актуальными и в настоящее время [5-10].

Одним из эффективных и экологически безопасных способов извлечения мышьяка является предварительная вакуумная пироселекция, основанная на высокой летучести паров мышьяка и его сульфидов. Следует отметить, что осуществление возгонки в вакууме позволяет снизить температуру процесса, уменьшить затраты на утилизацию и захоронение отходов, улучшить

условия труда персонала предприятия и экологическую обстановку в регионе [11, 12].

Поэтому создание физико-химических основ, в целом, и изучение механизмов и закономерностей разложения характерных для сырья соединений, в частности, представляет научный интерес как для разработки и совершенствования технологий, так и для пополнения справочных данных.

Лаутит (CuAsS) наряду с теннантитом ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$) и энаргитом (Cu_3AsS_4) является одним из распространенных соединений в составе медных мышьяковых руд и концентратов [13, 14].

Анализ доступной научно-технической литературы показал, что довольно неплохо изучена термическая устойчивость таких мышьяковистых соединений меди, как $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$, $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5$, Cu_3AsS_8 , $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ в нейтральной атмосфере и при пониженном давлении [15-17], также имеются сведения о термическом поведении арсенидов меди [18]. Сведений же о термическом поведении CuAsS в условиях как атмосферного, так и пониженного давления, нами не обнаружено. Работы, в которых объектом исследований является лаутит, посвящены, в основ-

ном, определению его кристаллохимических параметров [13, 19, 20].

Целью настоящей работы явилось экспериментальное исследование влияния основных факторов на степень возгонки мышьяка из синтетического лаутита при пониженном давлении.

Экспериментальная часть. Синтетический сульфосеннид меди получен методом спекания в эвакуированных кварцевых ампулах стехиометрической смеси элементарных компонентов (медь, мышьяк, сера). Результаты рентгенофазового анализа показали, что полученный материал содержит монофазу лаутита (98,2 %).

Экспериментальная часть выполнена термобарометрическим способом на горизонтальной вакуумной установке. Установка состоит из электропечи Nabertherm с контроллером В-180, кварцевого реактора с фарфоровым разъёмным конденсатором для сбора возгонов, вакуумного насоса 2НВР-5ДМ. Для измерения температуры в реакционной зоне использована хромель-алюмелевая термопара (термоэлектрический преобразователь ДТПК021-1,2/0,7) с одноканальным микропроцессорным измерителем-регулятором ТРМ1 (точность измерения $\pm 0,5$ °С). Давление измеряли манометром Мак-Леода и барометром-анероидом М110 с точностью 0,01 и $\pm 0,13$ кПа, соответственно. Взвешивание осуществляли на аналитических весах РА214С (Ohaus-Pioneer) с погрешностью $\pm 0,0005$ г.

Рентгенофазовый анализ образцов выполнен на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия).

Эксперименты проведены в изотермических условиях в интервале температур 400-600 °С, давления 91,77-0,04 кПа, времени 5-40 минут. Масса навески составляла 2 г при крупности материала 0,05-0,063 мм.

Для получения зависимости искомой величины от многих факторов часто используют методику планирования экспериментов, предложенную Протодьяконовым М. М. [21] и далее развитую Малышевым В. П. [22]. Беляевым [23] было предложено при получении всех частных зависимостей использовать одно уравнение вида:

$$\alpha_i = \exp(k_i x_i^{n_i}), \quad (1)$$

где: α_i – искомая величина, x_i – влияющий фактор, k_i и n_i – коэффициенты.

Однако, при большом разбросе экспериментальных данных часто по указанным методикам [21-23] не удается получить адекватных частных зависимостей, тем более что «выпадение» всего одной экспериментальной точки вносит искажения во все получаемые уравнения.

При этом узнать о том, что выпала хотя бы одна точка, возможно лишь после проведения и обработки всей запланированной серии опытов.

Предполагая, что характер действия каждого фактора одинаков при любых значениях других факторов, обобщенную зависимость искомой величины от всех действующих факторов можно получить по следующей схеме:

- выбор «опорных уровней» действующих факторов примерно в середине исследуемого диапазона их изменения;

- получение частной зависимости искомой величины от какого-либо фактора при постоянных опорных значениях всех остальных факторов;

- получение частных зависимостей от других факторов;

- обобщение полученных зависимостей в одно многофакторное уравнение.

При этом имеется «опорная точка», через которую проходят все полученные зависимости. Общее количество опытов при этом сокращается так же, как и при использовании методик [21-23]. Преимуществом подобной схемы является то, что «выпадение» какой-либо точки удается обнаружить сразу же после обработки небольшой серии опытов и можно тут же повторить эксперимент, уточнив данные.

Нами для обработки данных было использовано уравнение вида (2) [24,25], поскольку данное выражение совпадает по форме с уравнением Колмогорова-Ерофеева, позволяющим сделать (без дополнительной обработки) предположение о лимитирующих стадиях процесса [24].

$$\alpha_i = 1 - \exp(-k_i \tau_i^{n_i}). \quad (2)$$

Представив (2) в виде (3) и дважды прологарифмировав, получаем уравнение (4), откуда по экспериментальным значениям α_i и x_i определяли коэффициенты $\ln k_i$ и n_i :

$$1 - \alpha_i = \exp(-k_i x_i^{n_i}), \quad (3)$$

$$\ln(-\ln(1 - \alpha_i)) = \ln k_i + n_i \ln x_i, \quad (4)$$

Обобщенное уравнение вида $y = \ln(-\ln(1 - \alpha))$ выглядит, как сумма частных зависимостей, уменьшенное на некоторую величину. В данном случае за вычитаемую величину принимается значение $(m-1)y_{0cp}$, где y_{0cp} – среднее значение величины y в опорной точке, а m – количество объединяемых функций. С целью лучшей корреляции экспериментальных и расчетных данных за среднее значение y берется среднее из величин, вычисленных в опорной точке по каждому частному уравнению вида (4).

Таблица 1 – Влияние основных параметров на возгонку мышьяка из CuAsS

Условия			Степень разложения лаутита, %	Скорость разложения, $V \cdot 10^{-3}$, $г/см^2 \cdot с$	Содержание As в остатке, %	Степень возгонки мышьяка из лаутита, %
$t, ^\circ C$	$P, кПа$	$\tau, мин$				
Влияние температуры						
400	0,133	20	5,32	0,0131	40,4	13,03
450			15,80	0,0376	36,6	29,83
500			28,65	0,0682	21,2	65,57
550			41,30	0,0983	10,5	85,97
600			50,95	0,1213	1,3	98,50
Влияние давления						
500	91,77	20	10,10	0,0241	29,3	40,04
	13,3		15,60	0,0371	26,1	49,86
	1,33		20,95	0,0419	25,8	53,57
	0,133		28,65	0,0682	21,2	65,57
	0,066		38,05	0,0906	18,7	73,63
	0,04		41,20	0,0981	15,3	79,52
Влияние продолжительности обработки						
500	0,133	5	5,25	0,0500	36,9	20,41
		10	11,70	0,0557	28,9	41,91
		20	28,65	0,0682	21,2	65,57
		30	43,95	0,0539	19,3	70,98
		40	40,00	0,0476	19,3	81,02

Учитывая, что $y_{0cp} = (1/m) \sum y_{0i}$, обобщенное уравнение принимает вид:

$$y = \sum \ln k_i - ((m-1)/m) \sum y_{0i} + \sum n_i \ln x_i = A + \sum n_i \ln x_i, (5)$$

где: $A = \sum \ln k_i - ((m-1)/m) \sum y_{0i}$, y_{0i} – значения величины y в опорной точке, вычисленные по уравнениям вида (4).

Результаты и их обсуждение. В таблице 1 приведены результаты проведенных исследований по изучению влияния температуры, давления и продолжительности обработки на возгонку мышьяка из синтетического сульфоарсенида никеля (CuAsS). Как видно, степень и скорость разложения лаутита возрастают при повышении температуры с 400 до 600 °C (5,32-50,95 % и $0,0131-0,1213 \cdot 10^{-3}$ г/см²·с, соответственно). При этом степень возгонки мышьяка (α_{As}) также увеличивается, причём, при температуре 600 °C мышьяк удаляется почти нацело (98,5 %).

Рентгенофазовый анализ остатков показал (рисунок 1), что при температуре 400-450 °C материал представляет собой смесь сульфоарсенидов меди (CuAsS, Cu₁₂As₄S₁₃). При 500 °C в смеси присутствуют фазы CuAsS и теннантита (Cu₁₂As₄S₁₃), а также появляется продукт разложения теннантита – сульфид меди (Cu₂S), при этом с увеличением температуры содержание

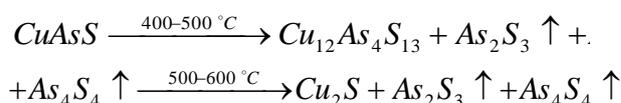
лаутита в материале понижается. В интервале температур 550-600 °C основу остатка составляют сульфиды меди (Cu₉S₅, Cu₂S), также присутствуют следы теннантита (около 1,5 %).

Понижение давления также положительно сказывается на степени и скорости разложения лаутита, а также на степень извлечения мышьяка, особенно при давлении ниже 1,33 кПа. Как видно из таблицы 1, степень возгонки мышьяка увеличивается с 10,1 до 41,2 %.

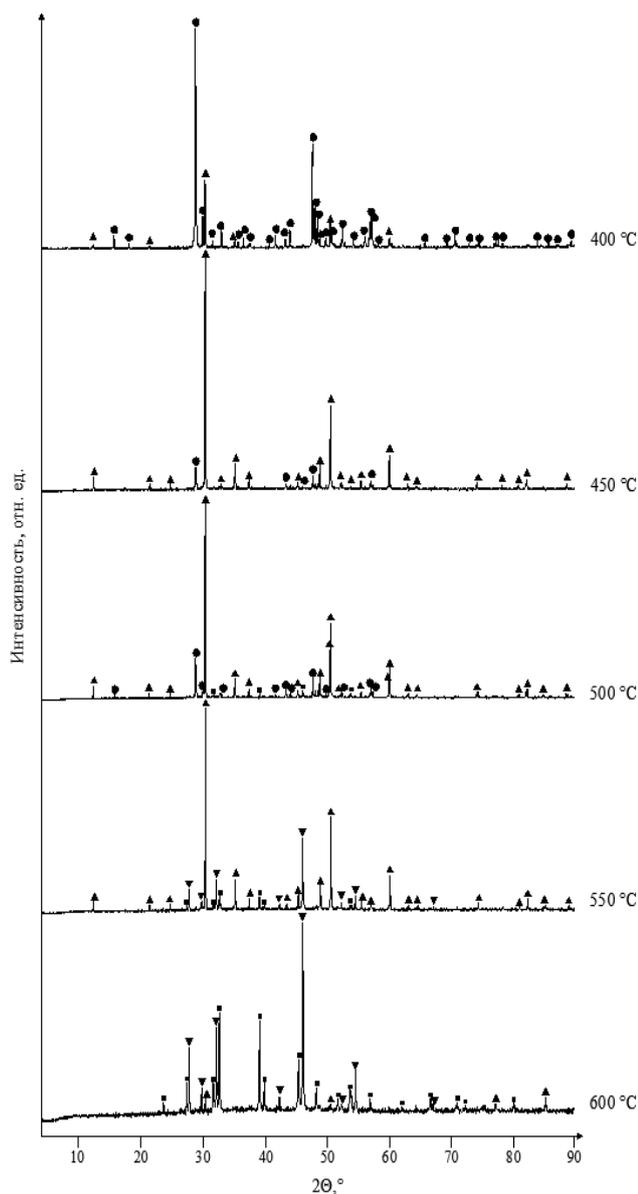
При увеличении продолжительности обработки с 5 до 40 минут степень возгонки мышьяка возрастает с 20,41 до 81,02 %, степень разложения – с 5,25 до 43,95 %, скорость разложения – с 0,0500 до $0,0682 \cdot 10^{-3}$ г/см²·с.

Суммарные возгоны от каждой серии опытов представляют собой смесь сульфидов мышьяка, оксида мышьяка (As₂O₃) обнаружено не было.

По результатам рентгенофазового анализа можно сделать вывод, что лаутит при давлении 0,133 кПа и времени выдержки 20 минут разлагается в две стадии по схеме:



Таким образом, установлено что увеличение температуры и времени обработки, а также

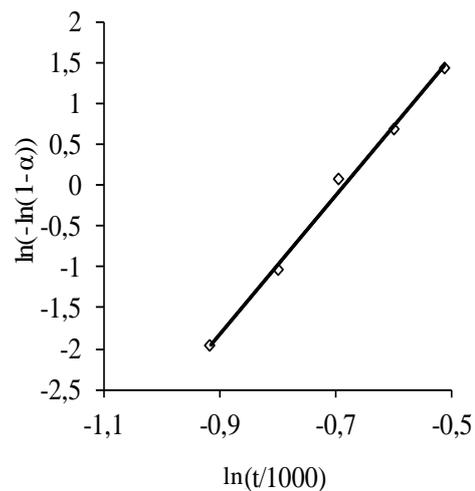


● – CuAsS; ▲ – Cu₁₂As₄S₁₃; ■ – Cu₂S; ▼ – Cu₉S₅

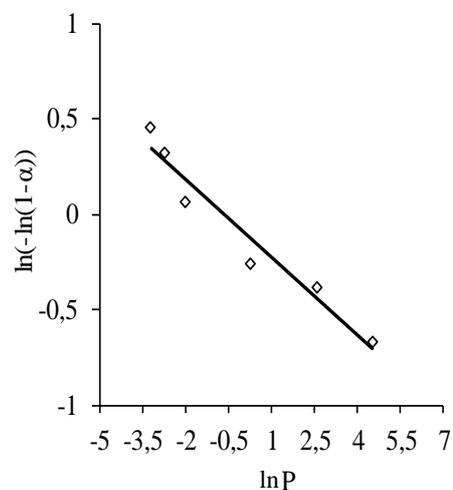
Рисунок 1 – Дифрактограммы продукта (остатка) разложения CuAsS, полученного при различных температурах

Таблица 2 – Коэффициенты уравнений (4) зависимости степени возгонки мышьяка из сульфоарсенида меди (CuAsS) от различных факторов

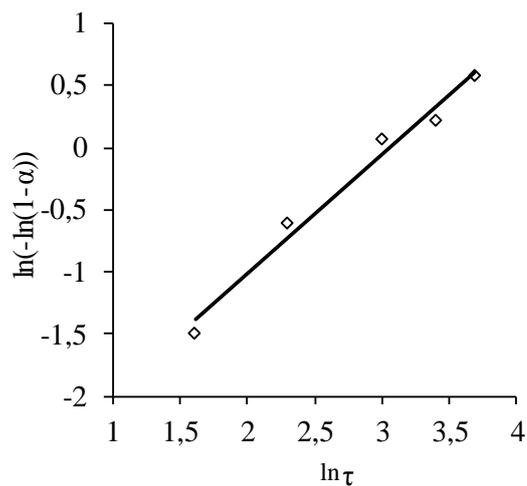
Изменяемый фактор	Обозначение	Коэффициенты в уравнении (4)		Примечание
		$\ln k_i$	n_i	
Температура, °C	t	5,7653	8,434	$\ln x_i = \ln(t/1000)$
Давление, кПа	P	-0,0911	-0,1349	
Время, мин	τ	-2,9302	0,9574	



а



б



в

Рисунок 2 – Обработка экспериментальных данных по влиянию температуры (а), давления (б), продолжительности обработки (в) на степень возгонки мышьяка из CuAsS

понижение давления положительно сказывается на возгонку мышьяка из синтетического CuAsS. Дальнейшее увеличение температуры и времени обработки будут способствовать разрушению теннантита до образования сульфидов меди в остатке и мышьяковистых соединений в возгонах.

Математической обработкой полученных экспериментальных данных были определены коэффициенты соответствующих частных уравнений зависимости степени возгонки мышьяка из лаутита от основных факторов (таблица 2), которые были получены на основании графиков зависимости комплекса $\ln(-\ln(1-\alpha))$ от логарифма действующего фактора (рисунок 2).

Уравнение вида (2) при исследовании зависимости от времени является уравнением Колмогорова-Ерофеева, где по степени отличия величины показателя n от единицы можно сделать вывод о глубине погружения процесса в диффузионную область [26].

Исходя из таблицы 2, можно считать, что процесс возгонки мышьяка в интервале температур от 400 до 600 °C протекает в промежуточной области.

За опорную точку использовано значение α при 20 мин, 0,133 кПа и 500 °C.

Подставив необходимые вычисленные значения в уравнение (5), было найдено значение постоянной A , в уравнении зависимости степени извлечения мышьяка от основных факторов равной 2,75. Таким образом, обобщенное многофакторное уравнение зависимости степени возгонки мышьяка от основных параметров имеет вид:

$$\ln(-\ln(1-\alpha_{As})) = 2,75 + 8,4341 \ln(t/1000) - 0,1349 \ln P + 0,9574 \ln \tau. \quad (6)$$

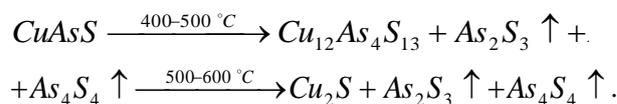
В явном виде уравнение (6) имеет вид:

$$\alpha_{As} = 1 - \exp(-e^{2,75} \cdot (t/1000)^{8,4341} \cdot P^{-0,1349} \cdot \tau^{0,9574}). \quad (7)$$

Статистическая обработка свидетельствует, что величина коэффициента корреляции между вычисленными и экспериментальными значениями для степени извлечения мышьяка составляет 0,959. При вычислении оптимальных параметров процесса с использованием полученного уравнения (7) было установлено, что при температуре 550 °C, давлении 0,133 кПа и времени выдержки 30 мин степень возгонки составляет $\approx 98\%$.

Выводы. Установлено, что на степень возгонки мышьяка положительно сказывается, кроме повышения температуры и понижения давления, увеличение продолжительности выдержки. На основании результатов рентгенофазового анализа установлено, что синтетический аналог

природного соединения CuAsS (лаутит) при давлении 0,133 кПа и времени выдержки 20 минут разлагается в две стадии по схеме:



В ходе исследований были получены частные уравнения зависимости степени возгонки мышьяка из лаутита от температуры, давления и продолжительности обработки. По уравнению зависимости степени возгонки мышьяка от температуры был сделан вывод о протекания процесса при температурах 400-600 °C в промежуточной области.

Полученное многофакторное уравнение позволило определить оптимальные параметры ($t = 550\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 0,133\text{ кПа}$, $\tau = 30\text{ мин}$) для высокой степени извлечения мышьяка из CuAsS с разрушением до сульфидов меди и мышьяковистых возгонов.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РК, проект № 1293/ГФ4

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Копылов В.К., Каминский Ю.Д. Мышьяк. – Новосибирск: Сиб. ун-в., 2004. – С.367.
- 2 Горная энциклопедия / Гл. ред. Козловский Е.А. – М.: Сов. Энцикл, 1984–1991. – Т. 1–5.
- 3 Набойченко С.С., Мамяченков С.В., Карелов С.В. Мышьяк в цветной металлургии. Екатеринбург: УрО РАН, 2004. – С. 240.
- 4 Исабаев С.М., Пашинкин А.С., Мильке Э.Г., Жамбеков М.И. Физико-химические основы сульфидирования мышьяксодержащих соединений. – Алма-Ата: Наука, 1986. – С. 184.
- 5 Передерий О.Г., Набойченко С.С. Расчет реактора для извлечения трехвалентного мышьяка по сульфидной технологии // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. – 2017. – № 3. – С. 31–36. DOI: 10.17073/0021-3438-2017-3-31-36.
- 6 Копылов Н.И., Каминский Ю.Д., Молдурушку Р.О. Удаление мышьяка из отвальных кеков комбината «ТУВАКОБАЛЬТ» // Химическая технология. – 2009. – Т. 10. № 11. – С. 669–673.
- 7 Турыгин В.В., Смирнов М.К., Сметанин А.В., Жуков Э.Г., Федоров В.А., Томилов А.П. Получение мышьяка из промышленных отходов цветных металлов электрохимическим методом // Неорганические материалы. – 2008. – Т.44. № 9. – С. 1065–1073. DOI:10.1134/S0020168508090094.
- 8 Сметанин А.В., Пышкин А.С., Осипов Г.Н., Сохадзе Л.А., Смирнов М.К., Турыгин В.В., Жуков Э.Г., Потолоков В.Н., Томилов А.П., Федоров В.А. Извлечение мышьяка из промышленных отходов цветных металлов // Неорганические материалы. – 2007. – Т. 43. № 10. – С. 1219–1229. DOI:10.1134/S0020168507100123.
- 9 Бобоев И.Р., Стрижко Л.С., Бобозода Ш., Горбунов Е.П. Кинетические исследования процесса сульфидиру-

REFERENCES

- ющего обжига скородита при переработке упорных окисленных золотодержащих руд // *Металлы*. – 2016. – № 5. – С. 3–6.
- 10 Исабаев С.М., Кузгибекова Х.М., Мильке Э.Г. Вывод мышьяка в нетоксичной форме из медно-мышьяковистого шлама // *Комплексное использование минерального сырья*. – 1982. – № 7. – С. 74–76.
- 11 Исакова Р.А., Нестеров В.Н., Челохсаев Л.С. Основы вакуумной пироселекции полиметаллического сырья. Алма-Ата: Наука, 1973. – С.255.
- 12 Храпунов В.Е., Исакова Р.А. Переработка упорных золотомышьяковых концентратов с применением вакуума. Алматы: Гылым, 2002. – С.266.
- 13 Кузгибекова Х., Мильке Э.Г., Исабаев С.М., Полукаров А.Н. Термоаналитическое исследование тиарсенитов меди // *Комплексное использование минерального сырья*. – 1987. – № 8. – С. 57–61.
- 14 Спиридонов Э.М., Филимонов С.В., Куликова И.М., Назьмова Г.Н., Кривицкая Н.Н., Брызгалов И.А., Гусева Е.В., Котораева Н.Н. Минералы группы блеклых руд – индикаторы рудогенеза // *Проблемы геологии рудных месторождений, минералогии, петрологии и геохимии*. – ИГЕМ РАН Москва, 2008. – С. 356–359.
- 15 Абрамов А.С., Храпунов В.Е., Исакова Р.А., Молдабаев М., Требухов С.А. Скорость разложения теннантита в вакууме // *Химический журнал Казахстана*. – 2005. – № 2. – С. 29–37.
- 16 Исакова Р.А., Храпунов В.Е., Абрамов А.С., Шендяпин А.С., Требухов С.А. Давление диссоциации теннантита // *Комплексное использование минерального сырья*. – 2005. – № 2. – С. 47–50.
- 17 Ниценко А.В., Абрамов А.С., Храпунов В.Е., Молдабаев М., Исакова Р.А. Термическое разложение арсенида меди в вакууме // *Вестник НАН РК*. – 2010. – № 3. – С. 52–55.
- 18 Weil R., Hocart R. The Crystal Structure of Lautite // *C. R. Séances Acad. Sci.* – 1939. – № 209. – P. 444–448.
- 19 Marumo F., Nowacki W. The Crystal Structure of Lautite and of Sinnerite, a New Mineral from the Lengenbach Quarry // *Schweiz. Mineral. Petrog. Mitt.* – 1964. – № 44. – P. 439–454.
- 20 Bindi L., Catelani T., Chelazzi L., Bonazzi P. Reinvestigation of the crystal structure of lautite, CuAsS // *Acta Crystallographica Section E*. – 2008. – E64. Part 3. – P. 22–26. DOI: 10.1107/S1600536808004492.
- 21 Протоdjяконов М.М., Тедер Р.И. Методика рационального планирования экспериментов. М.: Наука, 1970. – С.76.
- 22 Мальшев В.П. Вероятностно-детерминированное планирование эксперимента. Алма-Ата: Наука, 1981. – С.118.
- 23 Беляев С.В., Оспанов Е.А., Каргина Н.А., Мальшев В.П. Математическая обработка результатов исследований обжига молибденсодержащего материала // *Комплексное использование минерального сырья*. – 2007. – № 2. – С. 27–32.
- 24 Абрамов С.А. Обработка экспериментальных данных и вывод многофакторных зависимостей с использованием уравнения Колмогорова-Ерофеева // *Вестник НАН РК*. – 2008. – № 1. – С. 7–9.
- 25 Капсалямов Б.А., Шевко В.М., Колесников А.С., Картбаев С.К. Кинетика восстановления и перехода кремния в ферросилиций из клинкеров вельцевания // *Комплексное использование минерального сырья*. – 2007. – № 2. – С. 36–40.
- 26 Болдырев В.В. Методы изучения кинетики термического разложения твердых веществ. Томск: Томский университет, 1958. – С.332.
- 1 Kopylov V.K., Kaminskiy Yu. D. *Mysh'yak* (Arsenicum). – Novosibirsk: Sib. univ. **2004**, 367. (in Russ).
- 2 Kozlovsky E.A. *Gornaya ehntsiklopediya* (Mining encyclopedia). Moscow: Sov. Encycl. **1984–1991**, 1-5. (in Russ).
- 3 Naboychenko S.S., Mamyachenkov S.V., Karel'ov S.V. *Mysh'yak v tsvetnoy metallurgii* (Arsenic in non-ferrous metallurgy). Ekaterinburg: UrO RAN. **2004**, 240. (in Russ).
- 4 Isabayev S.M., Pashinkin A.S., Mil'ke E.G., Zhambekov M.I. *Fiziko-khimicheskie osnovy sul'fidirovaniya mysh'yaksoderzhashchikh soedinenij* (Physico-chemical basis of sulfidation of arsenic-containing compounds). Alma-Ata: Nauka KazSSR, **1986**, 184. (in Russ).
- 5 Perederj O.G., Naboychenko S.S. *Raschet reaktora dlya izvlecheniya trekhvalentnogo mysh'yaka po sul'fidnoj tekhnologii* (Calculation of a reactor for extraction of trivalent arsenic by sulfide technology). *Izvestiya VUZov. Tsvetnaya metallurgiya = Non-ferrous metallurgy*. **2017**. 3, 31–36. DOI: 10.17073/0021-3438-2017-3-31-36. (in Russ).
- 6 Kopylov N.I., Kaminskiy YU.D., Moldurushku R.O. *Udalenie mysh'yaka iz otval'nykh kekov kombinata «TUVAKOBALT»* (Removal of arsenic from the dump cakes of the Tuvakobalt combine). *Khimicheskaya tekhnologiya = Chemical technology*. **2009**. 11, 10, 669–673. (in Russ).
- 7 Turygin V.V., Smirnov M.K., Smetanin A.V., Zhukov E.G., Fedorov V.A., Tomilov A.P. *Poluchenie mysh'yaka iz promyshlennykh otkhodov tsvetnykh metallov ehlektrokhimicheskim metodom* (Obtaining arsenic from industrial wastes of non-ferrous metals by electrochemical method). *Neorganicheskie materialy = Inorganic materials*. **2008**. 9.44, 1065–1073. DOI: 10.1134/S0020168508090094. (in Russ).
- 8 Smetanin A.V., Pyshkin A.S., Osipov G.N., Sokhadze L.A., Smirnov M.K., Turygin V.V., Zhukov E.G., Potolokov V.N., Tomilov A.P., Fedorov V.A. *Izvlechenie mysh'yaka iz promyshlennykh otkhodov tsvetnykh metallov* (Extraction of arsenic from industrial wastes of non-ferrous metals). *Neorganicheskie materialy = Inorganic materials*. **2007**. 10, 43, 1219–1229. DOI: 10.1134/S0020168507100123. (in Russ).
- 9 Boboyev I.R., Strizhko L.S., Bobozoda SH., Gorbunov Ye.P. *Kineticheskie issledovaniya protsessa sul'fidirovushchego obzhiga skorodita pri pererabotke upornykh okislennykh zolosoderzhashchikh rud* (Kinetic studies of the process of sulphiding roasting of scorodite during processing of persistent oxidized gold-bearing ores). *Metally = Metals*. **2016**. 5, 3–6. (in Russ).
- 10 Isabaev S.M., Kuzgibekova KH.M., Mil'ke E.G. *Vyvod mysh'yaka v netoksichnoy forme iz medno-mysh'yakovistogo shlama* (Conclusion of arsenic in non-toxic form from copper-arsenic sludge). *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya = Complex use of mineral resources*. **1982**. 7, 74–76. (in Russ).
- 11 Isakova R.A., Nesterov V.N., Chelokhsayev L.S. *Osnovy vakuumnoy piroselekcii polimetallicheskogo syr'ya*. (Fundamentals of vacuum pyroselection of polymetallic raw materials). Alma-Ata.: Nauka. **1973**, 255. (in Russ).
- 12 Khrapunov V.Ye., Isakova R.A. *Pererabotka upornykh zolotomyslyakovykh kontsentratsionnykh vakuuma*. (Processing of persistent gold-chloride concentrates with the use of vacuum). *Almaty.: Gyl'm*. **2002**, 266. (in Russ).
- 13 Kuzgibekova KH., Mil'ke E.G., Isabayev S.M., Polukarov A.N. *Termoanaliticheskoe issledovanie tioarsenitov medi* (Thermoanalytical study of copper thioarsenites). *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya = Complex use of mineral resources*. **1987**. 8, 57–61. (in Russ).

14 Spiridonov E.M., Filimonov S.V., Kulikova I.M., Naz'mova G.N., Krivitskaya N.N., Bryzgalov I.A., GusevaYe.V., Kotorayeva N.N. *Mineraly gruppy bleklykh rud – indekatory rudogeneza* (Minerals of the group of faded ores are indexes of ore genesis). *Problemy geologii rudnykh mestorozhdenij, mineralogii, petrologii i geokhimii* (Problems of geology of ore deposits, mineralogy, petrology and geochemistry). – IGEM RAN Moscow, **2008**. 356–359. (in Russ).

15 Abramov A.S., Khrapunov V.Ye., Isakova R.A., Moldabayev M., Trebukhov S.A. *Skorost' razlozheniya tennantita v vakuume* (The rate of decomposition of tennantite in vacuum). *Khimicheskij zhurnal Kazakhstana = Chemical Journal of Kazakhstan*. **2005**. 2, 29–37. (in Russ).

16 Isakova R.A., Khrapunov V.Ye., Abramov A.S., Shendypin A.S., Trebukhov S.A. *Davlenie dissotsiatsii tennantita*. (The pressure of dissociation of tennantite) *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya = Complex use of mineral resources*. **2005**. 2, 47–50. (in Russ).

17 Nitsenko A.V., Abramov A.S., Khrapunov V.E., Moldabaev M., Isakova R.A. *Termicheskoe razlozhenie arsenida medi v vakuume* (Thermal decomposition of copper arsenide in vacuum). *Bulletin of NAS RK*. **2010**. 3, 52–55. (in Russ).

18 Weil R., Hocart R. The Crystal Structure of Lautite. *C. R. Séances Acad. Sci*. **1939**. 209. 444–448. (in Eng).

19 Marumo F., Nowacki W. The Crystal Structure of Lautite and of Sinnerite, a New Mineral from the Lengenbach Quarry. *Schweiz. Mineral. Petrog. Mitt*. **1964**. 44, 439–454. (in Eng).

20 Bindi L., Catelani T., Chelazzi L., Bonazzi P. Reinvestigation of the crystal structure of lautite, CuAsS. *Acta Crystallographica Section E*. **2008**. E64. Part 3, 22–26. DOI:10.1107/S1600536808004492. (in Eng).

21 Protod'akonov M.M., Teder R.I. *Metodika ratsional'nogo planirovaniya ehksperimentov* (The method of rational experiment planning). Moscow: Nauka. **1970**. 76. (in Russ).

22 Malyshev V.P. *Veroyatnostno-determinirovannoe planirovanie ehksperimenta* (Probabilistic-determined experiment planning). Alma-Ata: Science. **1981**, 118. (in Russ).

23 Belyaev S.V., Ospanov E.A., Kargin N.A., Malyshev V.P. *Matematicheskaya obrabotka rezul'tatov issledovaniy obzhiga molibdensoderzhashchego materiala* (Mathematical processing of the results of studies of calcination of molybdenum-containing material). *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya = Complex use of mineral resources*. **2007**. 2, 27–32. (in Russ).

24 Abramov S.A. *Obrabotka ehksperimental'nykh dannykh I vyvod mnogofaktornykh zavisimostej s ispol'zovaniem uravneniya Kolmogorova-Erofeeva* (Processing of experimental data and conclusion of multiple-factor dependencies with use of the Kolmogorov-Erofeev equation). *Vestnik NAN RK = The Bulletin of the NAS of the RK*. **2008**. 1, 7–9. (in Russ).

25 Kapsalyamov B.A., Shevko V.M., Kolesnikov A.S., Kartbayev S.K. *Kinetika vosstanovleniya I perekhoda kremniya v ferrosilitsij iz klinkerov vel'tsevaniya* (The kinetic of the reconstruction and transition silicon in ferrosilicon from clinkers velicevaniya). *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya = Complex use of mineral resources*. **2007**. 2, 36–40. (in Russ).

26 Boldyrev V.V. *Metody izucheniya kinetiki termicheskogo razlozheniya tverdykh veshchestv* (Methods for studying of kinetics of solids thermal decomposition). Tomsk: Tomsk University press. **1958**, 332. (in Russ).

ТҮЙІНДЕМЕ

Мышыякты табудың қолайлы тәсілдерінің бірі болып вакуумдағы термиялық өңдеу болып табылады. Мышыяқтағы шикізатты өңдеу үшін экологиялық қауіпсіз технологияларды құру және жетілдіру үшін осы материалға тән мышыяқтағы қосылыстардың термиялық сипаттамаларына деректер алу қажет. Жұмыста негізгі параметрлердің синтетикалық лаутиттан мышыякты айдау эксперименттік зерттеу нәтижелері келтірілген, ол табиғатта кең таралған мыс сульфиддердің бірі болып табылады. Эксперимент бөлімі изотермиялық жағдайлар кезінде термогравиметриялық түрде жасалған. Мышыякты айдау дәрежесі температураны көтеруге және қысымды төмендетуге, сондай-ақ, үрдістің ұзақтығын арттыру ықпал ететіндігі анықталды. Рентгендік фаза талдауларының негізінде, 0,133 кПа қысымда және 20 минуттан кейінгі қысым кезінде CuAsS (лаутит) табиғи қосылыстарының синтетикалық аналогы екі кезеңге бөлінеді. 345–445 °C температура кезінде лаутиттің ыдырауы нәтижесінде теннантит түзіледі, ол ары қарай температураны 595–725 °C жоғарылатқанда мыс сульфидіне дейін ыдырай отырып, олардың айналулары мышыяк сульфидінің балқымасы түрінде түзіледі. Мышыякты айдау дәрежесін негізгі параметрлерден тәуелділігі үшін алынатын жартылай теңдеулер негізінде CuAsS-тан мыс пен мышыяк сульфидтерін ыдырату арқылы жоғары деңгейдегі мышыякты алудың оңтайлы параметрлерін анықтауға мүмкіндік беретін көп факторлы теңдеу жасалды.

Түйінді сөздер: лаутит, мышыяк, температура, төмен қысым, деарсенация, термогравиметриялық талдау, көп факторлы теңдеу

ABSTRACT

One of the effective ways of arsenic extracting is heat treatment in a vacuum. To create and improve ecologically safe technologies for processing arsenic-containing raw materials, it is necessary to obtain data on the thermal behavior of arsenic-containing compounds, which typical for this material. The paper presents results of an experimental study of main parameters influence on the arsenic sublimation from synthetic lautite, which is an analog of one of the widespread copper sulphoarsenides in nature. The experiments are carried out by thermogravimetrically method under isothermal conditions. It is established that on the degree of sublimation of arsenic is positively affected, besides increasing the temperature and lowering the pressure, also increasing the duration of exposing. Based on the results of X-ray phase analysis, it is established that the synthetic analogue of the natural compound CuAsS (lautite) at pressure of 0.133 kPa and a exposing time of 20 minutes decomposes by two stages. At temperature of 345–445 °C, as a result of the decomposition of lautite, tennantite is formed, which then decomposes to copper sulphide at temperature of 595–725 °C, while the sublimes are an arsenic sulfides alloy. A multifactorial equation was constructed on basis of partial equations dependence of arsenic sublimation degree from main parameters. This multifactorial equation allows determining the optimal parameters for a high degree of arsenic extraction from CuAsS with destruction to copper sulfides and arsenic sublimes.

Key words: lautite, arsenic, high-temperature, low pressure, dearsenation, multifactorial equation, thermogravimetrically method

Поступила 23.02.2018.