

УДК 669.046.546

## ОБРАЗОВАНИЕ ОТЛОЖЕНИЙ ЭЛЕМЕНТНОЙ СЕРЫ В ПРОМЫШЛЕННЫХ ГАЗОХОДАХ ПРИ АВТОКЛАВНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ СУЛЬФИДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

©2024 г. А.Г. Китай<sup>1\*</sup>, Г.А. Кропачев<sup>2\*</sup>, М.В. Клементьев<sup>3\*</sup><sup>1\*</sup>Независимый эксперт, Москва

E-mail: arkadiy.kitay@gmail.com

<sup>2\*</sup>Независимый эксперт, Санкт-Петербург<sup>3\*</sup>NIETZ TECHNOLOGIES, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 26 апреля 2023 г.

После доработки 28 сентября 2023 г. принята к публикации 16 октября 2023 г.

Обсуждены физико-химические свойства расплавленной серы и ее аллотопного состава в зависимости от температуры. Проанализированы механизм образования отложений серы элементной в промышленном оборудовании из паров серы с преобразованием различных аллотропов в наиболее устойчивую форму  $S_8$  и схема получения кристаллической элементной серы.

Ключевые слова: расплавленная элементная сера; аллотропы серы; сульфиды.

Российскими пионерами по освоению автоклавной технологии переработки золото-содержащего сырья являются компании «Полиметалл» и «Петропавловск». На предприятиях Покровского автоклавно-гидрометаллургического комплекса (ПАГК) компании «Петропавловск» при переработке золотосодержащих концентратов возникают эксплуатационные проблемы, такие как отложение серы на стенках труб в газоходах и другого оборудования в условиях работы при температурах ниже точки плавления элементной серы (фиг. 1). На фотографии видно, что сера в газоходе осаждается равномерно по всей его окружности и соответственно конденсируется и кристаллизуется. Сера имеет зеленовато-желтый цвет. За ярко-желтый цвет серы отвечает аллотроп  $S_7$ , который по данным литературы не присутствует в парах серы и соответственно не конденсируется на поверхности газохода. Более подробно это рассматривается далее в статье. Сера имеет десятки аллотропов от циклических до цепочечных и более сложных молекул, которые значительно различаются по своим физико-химическим свойствам. В большинстве опубликованных статей и монографиях, посвященных окислению сульфидов с образованием элементной серы как промежу-

точного продукта, речь идет только о сере как простом элементе. Сера в зависимости от аллотропного состава может проявлять свойства, отличные от свойств наиболее устойчивой ромбической серы, и ее физико-химические свойства нельзя оценивать как свойства простого элемента. Химические превращения серы происходят главным образом при нагревании. Присутствие разных молекулярных форм в парах серы влияет на их свойства.

Далее в этой статье рассматривается образование элементной серы на указанном выше оборудовании (см. фиг. 1), в том числе с учетом коалесценции и конденсации паров серы. Образование отложений серы в оборудовании может приводить к внеплановым остановкам автоклава и тем самым снижать производительность комплекса. Таким образом, понимание механизма отложения серы — актуальный вопрос гидрометаллургической переработки золотосодержащих концентратов.

Как правило, указанная проблема фиксируется во время плановых остановок оборудования примерно через 4—6 мес после очередного запуска автоклава в работу. Причина отложений элементной серы связана с тем, что в перерабатываемых концентратах на



Фиг. 1. Отложения элементарной серы в газоходе

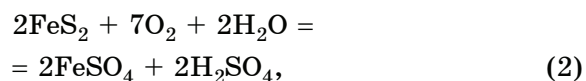
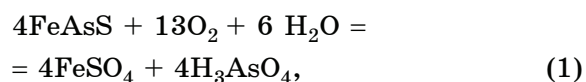
ПАГК содержатся сульфидные минералы — пирит и арсенопирит. Технология, параметры, описание оборудования подробно изложены в статьях [1—3]. В настоящем сообщении авторы сделали попытку решить данную проблему, возникающую на ПАГК.

Структуры пирита и марказита (оба  $\text{FeS}_2$ ) различны. Они содержат дискретные группы  $\text{S}_2^{2-}$ , в которых атомы серы соединены ковалентной связью, расстояние S—S составляет 0,21 нм (2,10 Å). Арсенопирит ( $\text{FeAsS}$ ), решетка которого имеет меньшую, чем у пирита, симметрию, но все еще основана на его структуре. В сульфидах мышьяка он образует ковалентные связи, в том числе и связи вида —As—As— и —As—S— («гантели»). Дисульфидный анион в элементарной ячейке пирита содержит первую связь сера—сера, необходимую для образования  $\text{S}_8$  от  $\text{HS}^-$ . Как двукратный отрицательный ион  $\text{S}_2^{2-}$  легко отдает один электрон со своей наиболее занятой молекулярной орбитали, которая имеет антисвязывающий характер [4]. При рассмотрении особенностей золотоносных сульфидов авторы работы [5] выделяют в качестве одного из характерных признаков нестехиометричности состава, выражающуюся в отклонении от идеального отношения

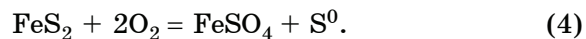
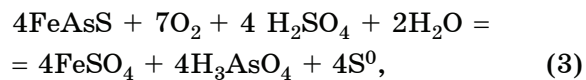
$\text{Fe/S} + \text{As}$  в арсенопирите и пирите, а также  $\text{As/S}$  в арсенопирите. В подавляющем большинстве образцов золотоносного арсенопирита и пирита отношение  $\text{Fe/S} + \text{As} \geq 0,5$ , что свидетельствует о дефиците ионов серы и мышьяка. Далее в цитируемых нами работах авторы не отмечали дефицита ионов серы в пирите, с которым проводили исследования. Вероятно, это связано с тем, что опыты проводили не с золотоносными, а с обычными пиритами. Наоборот, при окислении пирита на начальных этапах железо в первую очередь в небольших количествах покидало решетку и переходило в раствор или окислялось на поверхности сульфида. В работе [6] указывается, что с учетом достаточно большого процента примесных атомов формулу арсенопирита было бы более правильно выражать в виде  $\text{Fe}_{x1}\text{As}_{x2}\text{S}$ , поскольку в образцах варьируется отношение  $\text{S} + \text{As/Fe}$  даже в пределах одного месторождения. В статье [7], посвященной изучению арсенопирита Дарасунского месторождения, при определении химического состава кристаллов арсенопирита выявлен избыток серы (недостаток мышьяка) во всех исследованных образцах. Отношение содержаний  $\text{S/As}$  в минерале колеблется от 1,020 до 1,381. По ранее полученным данным кристаллизация искусственного арсенопирита, обогащенного мышьяком, происходит в более высокотемпературных условиях (свыше 600 °C), в то время как образованию разностей, богатых серой, благоприятствует более низкая температура.

Отношение содержаний серы к мышьяку ( $\text{S/As}$ ), а также рентгенометрические параметры этого минерала находятся в зависимости от температуры кристаллизации. Авторы настоящей статьи не располагают данными о величине отношения содержаний  $\text{S/As}$  в арсенопирите концентратов, перерабатываемых на ПАГК. Но если отклонения от стехиометрии могут быть такими большими, то формулу арсенопирита надо выражать как предлагает предыдущий автор, что повлечет за собой уточнение реакции окисления арсенопирита и может повлиять на механизм его окисления.

Автоклавное окисление пирита и арсенопирита может протекать по двум параллельным и конкурирующим реакциям, одна из которых заключается в окислении сульфидной серы до сульфат-иона [8]:



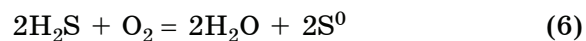
а другая — до элементной серы:



При увеличении кислотности раствора вскрытие пирита начинается под воздействием серной кислоты:



Образовавшийся сероводород окисляется кислородом:



или

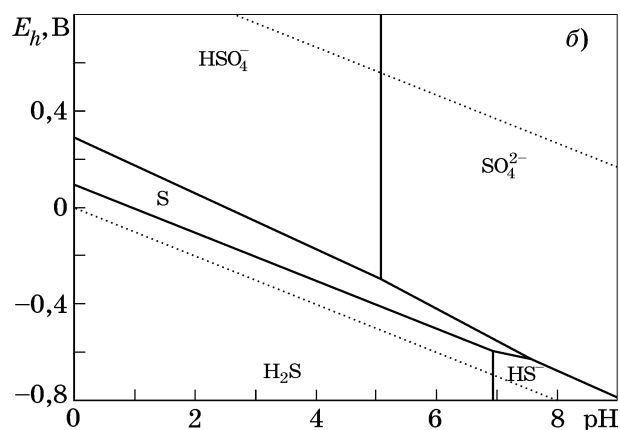
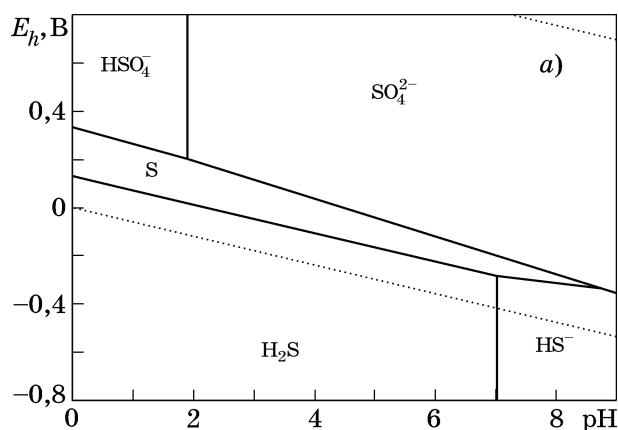


Элементная сера, образующаяся в реакциях (3)—(6), обозначается как  $\text{S}^0$ , чтобы указать степень окисления, равную нулю. Однако крайнее упрощение этих уравнений не позволяет по-настоящему понять химию таких процессов. Образующаяся сера будет состоять в основном из циклических молекул  $\text{S}_8$ , которые должны создаваться поэтапно как побочный эффект от молекул-предшественников или ионов. После образования  $\text{S}_8$  при температуре ниже точки плавления серы эта форма должна быть преобразована в кристаллы.

Как следует из суммарных реакций (1)—(7), окисление пирита, которого намного больше в исходном концентрате, чем арсенопирита, вызывает подкисление раствора во всех секциях автоклава. Окисление арсенопирита в кислых растворах не способствует непосредственно повышению кислотности раствора, но приводит к увеличению концентрации сульфат-ионов в растворе. При окислении дисульфида серы из пирита с образованием сульфата дисульфид-ион теряет семь электронов. Этот процесс — один из самых сложных для понимания механизма окисления сульфидных минералов наряду с процессом образования ромбической элементной

серы, состоящей из циклических молекул серы, в каждой из которых по восемь атомов серы. В процессе окисления атомы серы должны претерпеть несколько промежуточных состояний. Основные реакции процесса окисления пирита и арсенопирита протекают с образованием осадков железа, мышьяка и сульфатов. Процесс окисления, захватывая серу, не затрагивает  $\text{Fe}^{2+}$  в минерале, поскольку железо переходит в раствор в такой же валентности. Расплав элементной серы, образующейся в пульпе (реакция (4)), является индикатором недостатка кислорода для протекания суммарной реакции (2). В этом случае в пульпе или на поверхности сжимающегося ядра исходной частички пирита будет образовываться пленка полисульфидов, которую будет обволакивать пленка расплавленной серы. Ее толщина из-за большой скорости окисления будет очень маленькой, и она в том числе и по этой причине не будет препятствовать дальнейшему окислению пирита. Избежать образования расплава серы в непрерывном режиме окисления сульфидов в заводских условиях затруднительно. Осуществить это проще в периодическом режиме.

Автоклавный процесс протекает при температуре 210—230 °C и парциальном давлении кислорода 0,5—0,7 МПа. Расплав элементной серы, если и образуется в автоклаве, то в минимальных количествах. В статье [9] указано, что степень перехода серы в элементное состояние из пирита и арсенопирита при повышении температуры от 110 до 180 °C снижается с 30—40 до 5—10% количества окисленной серы. Если при 180 °C переход в элементную серу составляет 5—10%, то при температуре 220—230 °C ее извлечение близко к нулю, но это не означает, что в первых секциях автоклава ее содержание не может оцениваться данными первого уровня, как и количество неразложенного пирита или арсенопирита. Элементная сера в пульпе находится в динамическом состоянии. При окислении сульфидов образуются аллотропы серы, которые затем разрываются с образованием цепочечных молекул серы и далее они окисляются до сульфат-иона. Наличие жидкой элементной серы в пульпе сопровождается переходом части серы в газовое пространство автоклава в виде паров.



Фиг. 2. Диаграммы  $E_h$ -pH равновесных соотношений устойчивости элементарной серы и серусодержащих форм в водных растворах при 25 °C (а) и при 230 °C (б) [10]

На диаграммах  $E_h$ -pH (фиг. 2) [10] видно, что равновесными формами для системы сера—вода при 25 и 230 °C являются:  $H_2S$ ,  $HS^-$ ,  $HSO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$ . С увеличением pH область стабильности элементарной серы сужается. С повышением температуры область стабильности серы сдвигается немного в сторону более низких значений pH и более низких потенциалов. Следует отметить, что в условиях автоклавного окисления серусодержащих концентратов при  $pH < 1$  и значении  $E_h > 250$  мВ термодинамически элементарная сера может существовать даже при температурах 230 °C.

По результатам многочисленных исследований и из промышленной практики автоклавного окисления ведение процесса при температурах ниже 180 °C неизбежно приводит к образованию элементарной серы, которая находится в твердой фазе пульпы. Разложение пирита сопровождается выделением некоторого количества элементарной серы. В том числе по этой причине автоклавные процессы переработки пиритных концентратов, когда получение элементарной серы нежелательно, ведут при температурах выше 190 °C. К моменту выгрузки пульпы из автоклавов разложение сульфидов практически полное (99%), и почти вся сера окисляется до сульфатной.

Знание аллотропного состава серы и происходящих с ним изменений на отдельных стадиях превращения сульфидов в элементарную серу — необходимое условие для понимания процесса образования ее отложений на стенках труб в оборудовании автоклавов.

По мнению авторов работы [11] в литературе появляется все больше доказательств,

что процесс окисления пирита — это совокупно протекающие реакции разного типа, пути реализации которых можно обобщить следующим образом:

1) тиосульфатный путь (окисление на поверхности с формированием поверхностной структуры  $Fe-SSO_3$ , которая может высвобождаться в виде либо тиосульфата, либо сульфита/сульфата);

2) сульфид-полисульфидный путь (вероятно, более распространен в моносульфидных минералах); высвобождение сульфида или полисульфида может быть связано с первым путем или быть независимым, в частности, при особенностях поверхности;

3) фотохимически или через дефекты управляемый путь (образование фотохимических электронно-дырочных пар влияет на первоначальную реактивность пирита через взаимодействие с поверхностной водой (нуклеофильная атака) с последующим окислением серы  $OH^\bullet$ ; наличие дефектов поверхности приводит к появлению псевдодырок (поверхностный недостаток электронов)).

Отметим, что подобных взглядов придерживаются специалисты, работающие в области биовыщелачивания. В статье [12] указывается, что биовыщелачивание развивается под действием двух косвенных механизмов: через тиосульфат или полисульфиды и серу.

В настоящее время используются две основные теории образования элементарной серы в случае растворения сульфидов: в результате формирования полисульфидных слоев на поверхности сульфидов в ходе твердофазных реакций; в результате первоначальной атаки протонами с образованием сероводо-

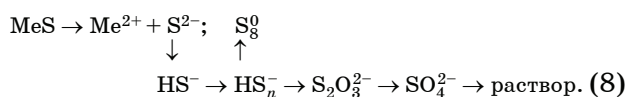


рода, при последующем окислении которого выделяется элементарная сера. В этом случае после ряда промежуточных реакций также образуются полисульфиды, которые в ходе переосаждения могут сформироваться на поверхности сульфидов.

Окисление сульфидов металлов — многостадийный процесс, включающий образование промежуточных соединений. Окислительное растворение сульфидов металлов может быть химическим и электрохимическим. При химическом растворении окисление происходит в растворе, а при электрохимическом — на поверхности сульфида. Элементарная сера может образовываться в обоих вариантах.

Высокая температура и кислотность раствора в автоклавах ПАГК ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  50—60 г/л) могут способствовать протеканию первой стадии кислотного растворения, когда происходит разрыв связи в кристаллической решетке сульфидов и взаимодействие сульфидной серы с протонами.

Превращение серы при химическом растворении протекает по схеме [13]:



Большинство опубликованных работ по окислению пирита и арсенопирита выполнено с разными окислителями в широком диапазоне температур и других показателей процесса, что затрудняет задачу интерпретации полученных результатов. Более или менее ясно, что в большинстве механизмов окисления сульфидов предшественником образования элементарной серы являются ионы полисульфидов вне зависимости от механизма окисления сульфидов — через образование сероводорода или по электрохимическому пути. В статье [14] указывается, что окисление пирита — электрохимический процесс, который состоит из трех стадий: катодная реакция, электронный перенос и анодная реакция. Каждую стадию авторы [14] обсуждают отдельно и приводят химические реакции образования  $\text{S}^0$ , чтобы указать степень окисления, равную нулю.

Механизм окисления пирита был достаточно широко изучен, но данные, посвященные механизму образования элементарной серы, и данные о ее аллотропах, которые имеют необычную молекулярную структуру, за-

висящую от температуры, в литературе практически отсутствуют. Химические превращения серы происходят главным образом при нагревании, в том числе и при температуре 230 °С. Сера без участия других реагентов образует большой ряд молекул. Существует рекордно много форм аллотропов серы — от нескольких десятков циклических молекул до полимерных (цепочечных и более сложных), которые обладают разными физико-химическими свойствами. В жидком и парообразном состояниях в зависимости от температуры молекула может содержать разное число атомов и это необходимо учитывать в рассматриваемой нами проблеме. Практически во всех опубликованных статьях и монографиях, посвященных окислению сульфидов и в том числе пирита с образованием элементарной серы, речь идет только о сере как простом элементе. В литературе по аллотропам серы — ситуация намного более сложная. В нашей статье мы старались использовать наиболее достоверные данные по этому вопросу, а именно физико-химические закономерности аллотропов серы.

Согласно молекулярной теории аллотропии свойства серы определяют два основных фактора, из них первый — молекулярный (различие в числе и способе соединения атомов в молекулы), а второй учитывает разницу в способах ассоциации молекул в твердом состоянии [15]. Ниже приведены физико-химические данные об аллотропах серы.

Температура плавления ромбической серы равна 112,8 °С, а моноклинной — 119,3 °С. В обоих случаях образуется легкоподвижная желтая жидкость. В точке плавления жидкая сера — это смесь в основном циклической серы и восьмиатомных цепочек серы. При температуре ниже 160 °С невязкая жидкая сера содержит некоторые элементы длинных цепей. В области температур 159—165 °С рост флуктуации энергии приводит к изменению молекулярной структуры: в некоторых кольцах  $\text{S}_8$  начинают разрываться связи  $\text{S—S}$ . Расплав при температурах от точки плавления до 159 °С представляет собой смесь циклической серы и ее коротких неразветвленных цепей. При температуре около 160 °С сера темнеет; ее вязкость повышается, и при температуре выше 200 °С расплавленная сера становится темно-коричневой и вязкой, как смола. Вязкость серы при

Таблица 1

Известные молекулярные формы серы и их энергия связи в твердом (т.), жидком (ж.) и газообразном (г.) состояниях [20]

| Число атомов в молекуле | Способ соединения атомов в молекуле |              | Энергия связи, эВ |
|-------------------------|-------------------------------------|--------------|-------------------|
|                         | цепи                                | циклический  |                   |
| 1                       | г.                                  | —            | —                 |
| 2                       | г.                                  | —            | 4,37              |
| 3                       | ж., г.                              | (г.)         | 2,42              |
| 4                       | ж., (г.)                            | (г.)         | 2,52              |
| 5                       | ж., (г.)                            | (т.), (г.)   | 2,60              |
| 6                       | —                                   | (т.), (ж.)   | 2,73              |
| 7                       | —                                   | (т.), (ж.)   | н.д.              |
| 8                       | —                                   | т., ж., г.   | 2,74              |
| 9                       | —                                   | т., (ж.), г. | н.д.              |
| 10                      | —                                   | т., (ж.), г. | н.д.              |
| 11                      | —                                   | т., (ж.), г. | н.д.              |
| 12                      | —                                   | т., (ж.), г. | 2,74              |
| 18                      | —                                   | т.           | 2,74              |
| 20                      | —                                   | т.           | 2,74              |
| Полимеры                | —                                   | (т.), (ж.)   | н.д.              |

Примечание. Скобки указывают на то, что структура (тип молекулы) точно не установлена.

нагревании от 159 до 190 °С возрастает, так как в расплаве повышается концентрация полимерной серы. Возникающие ее фрагменты объединяются с образованием длинных цепей из нескольких сотен тысяч атомов серы. Дальнейшее нагревание расплавленной серы (выше температуры 190 °С) ведет к частичному разрыву цепей и жидкость снова становится более подвижной. В обзорной информации [16] приведен график зависимости вязкости, удельного сопротивления, диэлектрической проницаемости жидкой серы и ее межфазного натяжения на границе с водой. Результаты по изменению вязкости расплава серы в зависимости от температуры повторяют приведенное выше. Такое поведение серы авторы [16] объясняют разрывом кольцевых молекул  $S_8$  с образованием цепей с некомпенсированными зарядами. Усредненный состав жидкой серы при температуре 220 °С следующий: 32% цепочечная сера, 62% циклическая сера  $S_8$  и 5,0%  $S_4$  (далее этот состав будет уточнен). Наличие коротких нестабильных цепочек является причиной необычно высокой химической активности серы. При температуре около 190 °С ее вязкость примерно в 9000 раз больше, чем при 160 °С.

При достижении температуры 444,6 °С расплавленная сера закипает. Сера обладает ярко выраженной способностью возгоняться. Согласно общим физическим представлениям в парах серы не могут присутствовать макромолекулы серы. В зависимости от температуры и давления в парах содержатся молекулы, имеющие от 2 до 12 атомов серы. Парообразная сера также состоит из нескольких равновесных форм, из которых наиболее достоверны  $S_8$ ,  $S_6$ ,  $S_4$  и  $S_2$ . В зависимости от температуры парциальное давление компонентов смеси следующее, Па: при 200 °С  $p_{S_8} = 0,233 \cdot 10^3$ ;  $p_{S_6} = 0,699 \cdot 10^2$ ;  $p_{S_2} = 0,274$ ; при 250 °С  $p_{S_8} = 0,111 \cdot 10^4$ ;  $p_{S_6} = 0,478 \cdot 10^3$ ;  $p_{S_2} = 0,436 \cdot 10^1$  [17—19]. В монографии [20] приведены данные о молекулярных формах серы и их энергия связи в твердом (т.), жидком (ж.) и газообразном (г.) состояниях серы (табл. 1), а также данные по давлению и составу пара серы (табл. 2), которые в целом совпадают с теми, что приведены выше.

По данным [21] в интервале температур 159—400 °С пар серы состоит в основном из молекул  $S_6$  (60—70%) и  $S_8$ ,  $S_7$ ,  $S_5$  (30—40%), что несколько противоречит данным табл. 2.

В статье [22] приведен обширный и фундаментальный материал по физико-химическим свойствам жидкой серы. Отмечается, что в том числе и в точке плавления расплав содержит гомоциклические кольца из 6 и по меньшей мере 35 атомов, причем молекулы  $S_8$  — основной их компонент, а также полимерную жидкую серу ( $S_1$ ), которая становится основным компонентом только при температуре выше 170 °С. Полимер, вероятно, состоит из очень больших колец при температурах ниже 157 °С, но выше этой температуры дополнительно образуются очень длинные цепочки.

На фиг. 3 представлена зависимость массовой доли компонентов в жидкой сере от температуры в диапазоне ее значений 116—387 °С по данным [22].

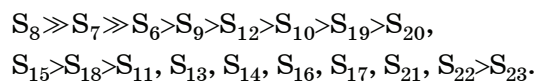
Видно, что содержание серы  $S_8$  уменьшается с 93,6% при 116 °С через 83,4% при 159 °С до 50,7% при 269 °С. Далее следует небольшое увеличение ее содержания до 56,3% при 387 °С. Одновременно содержание полимера увеличивается с 0,2% при 116 °С через 3,0% при 159 °С до максимума 39,9% при 243 °С с последующим небольшим снижением до 33,9% при 287 °С. Из всех колец, растворимых в  $CS_2$ , concentra-

Таблица 2

Давление, Па, и состав пара серы по данным Брауна, Питера и Невелинга из работы [20]

| $t, ^\circ\text{C}$ | $P_{\text{общ}}$   | $P_{S_2}$             | $P_{S_4}$             | $P_{S_6}$          | $P_{S_8}$          |
|---------------------|--------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------|--------------------|
| 120                 | 4,319              | $3,866 \cdot 10^{-4}$ | $1,013 \cdot 10^{-3}$ | 1,066              | 3,253              |
| 140                 | $1,453 \cdot 10^1$ | $2,133 \cdot 10^{-3}$ | $5,465 \cdot 10^{-3}$ | 3,466              | $1,106 \cdot 10^1$ |
| 160                 | $4,426 \cdot 10^1$ | $1,040 \cdot 10^{-2}$ | $2,000 \cdot 10^{-3}$ | $1,146 \cdot 10^1$ | $3,279 \cdot 10^1$ |
| 180                 | $1,184 \cdot 10^2$ | $4,399 \cdot 10^{-2}$ | $1,066 \cdot 10^{-1}$ | $2,999 \cdot 10^1$ | $8,824 \cdot 10^1$ |
| 200                 | $2,826 \cdot 10^2$ | $1,600 \cdot 10^{-1}$ | $3,732 \cdot 10^{-1}$ | $7,332 \cdot 10^1$ | $2,093 \cdot 10^2$ |
| 220                 | $6,132 \cdot 10^2$ | $5,332 \cdot 10^{-1}$ | 1,186                 | $1,640 \cdot 10^2$ | $4,479 \cdot 10^2$ |
| 240                 | $1,225 \cdot 10^3$ | 1,600                 | 3,333                 | $3,372 \cdot 10^2$ | $8,824 \cdot 10^2$ |
| 260                 | $2,293 \cdot 10^3$ | 4,266                 | 7,332                 | $6,518 \cdot 10^2$ | $1,629 \cdot 10^3$ |
| 280                 | $4,026 \cdot 10^3$ | $1,080 \cdot 10^1$    | $2,133 \cdot 10^1$    | $1,186 \cdot 10^3$ | $2,807 \cdot 10^3$ |
| 300                 | $6,718 \cdot 10^3$ | $2,533 \cdot 10^1$    | $4,666 \cdot 10^1$    | $2,039 \cdot 10^3$ | $4,612 \cdot 10^3$ |
| 320                 | $1,076 \cdot 10^4$ | $5,599 \cdot 10^1$    | $9,998 \cdot 10^1$    | $3,359 \cdot 10^3$ | $7,238 \cdot 10^3$ |
| 350                 | $2,027 \cdot 10^4$ | $1,680 \cdot 10^2$    | $2,773 \cdot 10^2$    | $6,505 \cdot 10^3$ | $1,333 \cdot 10^4$ |
| 380                 | $3,579 \cdot 10^4$ | $4,532 \cdot 10^2$    | $7,198 \cdot 10^2$    | $1,164 \cdot 10^4$ | $2,378 \cdot 10^4$ |
| 420                 | $6,990 \cdot 10^4$ | $1,466 \cdot 10^3$    | $2,133 \cdot 10^3$    | $2,345 \cdot 10^4$ | $4,286 \cdot 10^4$ |
| 460                 | $1,262 \cdot 10^5$ | $4,239 \cdot 10^3$    | $5,679 \cdot 10^3$    | $4,376 \cdot 10^4$ | $7,249 \cdot 10^4$ |
| 500                 | $2,139 \cdot 10^5$ | $1,058 \cdot 10^4$    | $1,300 \cdot 10^4$    | $7,593 \cdot 10^4$ | $1,156 \cdot 10^5$ |
| 540                 | $3,443 \cdot 10^5$ | $2,450 \cdot 10^4$    | $2,810 \cdot 10^4$    | $1,210 \cdot 10^5$ | $1,706 \cdot 10^5$ |

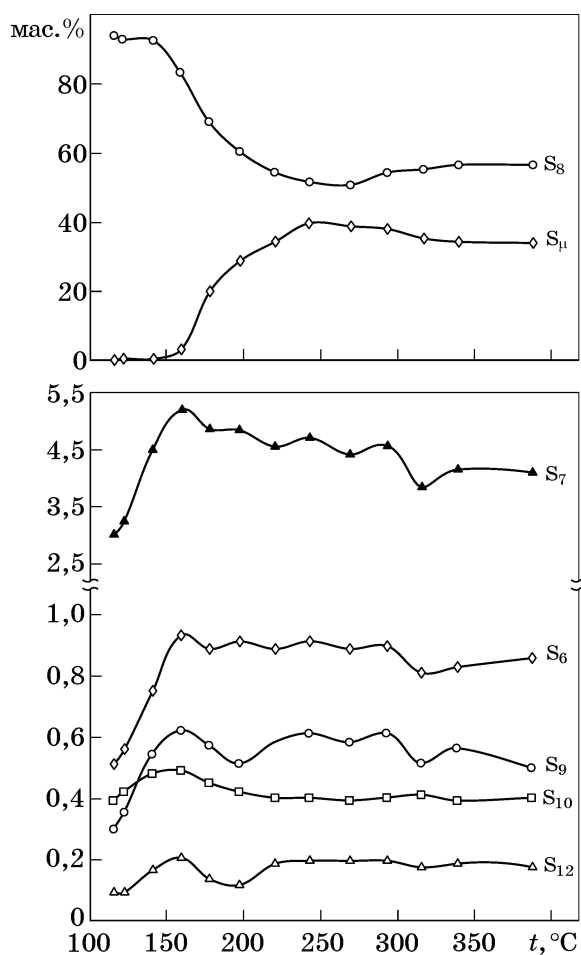
ция  $S_8$ , конечно, самая высокая; на втором месте находится сера  $S_7$ , концентрация этого аллотропа сначала увеличивается с 3,1% при 116 °C до 5,2% при 159 °C, но далее следует снижение содержания при более высоких температурах как следствие уменьшения концентрации  $S_8$ . При 159 °C порядок уменьшения концентрации колец следующий:



Фактически, во всем диапазоне температур существует равновесие между небольшими молекулами циклического мономера и полимерными молекулами серы разных молекулярных размеров и типов (колец и цепей). Таким образом, при определенной температуре молекулы не претерпевают спонтанной и полной полимеризации, а происходят только реакции с дополнительным образованием полимера при повышении температуры выше 157 °C. Поскольку коммерческие образцы серы готовятся из жидкой серы,

неудивительно, что они всегда содержат от 0,10 до 0,56%  $S_7$ , т.е. аллотроп, который, кстати, отвечает за ярко-желтый цвет этих образцов, в то время как чистый аллотроп  $S_8$ , полученный перекристаллизацией коммерческих образцов из органических растворителей, является зеленовато-желтым. Поскольку процедуры закалки и экстракции могут изменить молекулярную идентичность полимера, удобно использовать два разных обозначения для полимера, растворенного в расплаве ( $S_1$ ), и для выделенного продукта ( $S_m$ ). Полимер  $S_1$  представляет собой смесь больших колец и длинных цепей при температурах выше 159 °C. Молекулярная природа  $S_1$  и  $S_m$  неоднократно оспаривалась; в некоторых из более ранних работ полагалось, что полимерная сера ( $S_1$ ) представляет собой смесь больших колец, тогда как в других работах ее описывали как цепеобразную макромолекулу.

Во многих работах показано, что физические свойства жидкой серы резко изменяются даже при небольших концентрациях при-



Фиг. 3. Температурная зависимость концентраций в жидкой сере  $S_8$ , полимера  $S_{11}$ , а также серы  $S_7$ ,  $S_6$ ,  $S_9$ ,  $S_{10}$  и  $S_{12}$

месей или легирующих добавок. Эти легирующие добавки вступают в химическую реакцию с элементарной серой при температурах жидкости и, следовательно, изменяют состав и, в частности, длину цепи полимерной серы. Это одна из причин того, что исследования свойств серы следует проводить только с образцами чрезвычайно высокой чистоты. При нагревании до 200 °C образца серы, содержащего 0,038% нефти и 0,05%  $H_2SO_4$ , образуется сероводород, который оказывает заметное влияние на химическое равновесие в жидкой сере, снижая вязкость в диапазоне 160—230 °C до менее чем 4 Па·с (40% равновесия). Температура замерзания серы также понижается за счет  $H_2S$ . Серная кислота не оказывают влияния на вязкость жидкой серы. Воздействие мышьяка более сложное. Этот элемент добавляют в виде  $As_2S_3$  с последующими нагреванием до 400 °C для гомогенизации и охлаждением до температуры плавления. Максимальная вяз-

кость этих расплавов снижается примерно на порядок величины, если добавить 0,25—1,5% мышьяка, но увеличение вязкости начинается при гораздо более низких температурах по сравнению с чистой серой.

Подробные результаты по температуре плавления серы, представляющей собой смесь указанных выше аллотропов серы, содержатся в статье [23]. Например, температура плавления циклогептасеры ( $S_7^0$ ) — аллотропа, которой по содержанию в расплаве при 220 °C занимает третье место, а при 159 °C — второе, составляет 39 °C. Это указывает на то, что расплав серы в газоходах и самоиспарителях низкого давления (СНД, температура 90 °C) пока не произойдет ее трансформация в наиболее устойчивую ромбическую серу будет содержать «клеякую» серу в виде  $S_7^0$ , которая будет способствовать прилипанию серы к поверхностям труб. Как следует из приведенных результатов, наличие сероводорода и мышьяка в пульпе ПАГК может повлиять на физико-химические свойства аллотропов серы.

При рассмотрении результатов нужно сделать одно уточнение. В автоклаве мы имеем дело с неравновесным состоянием расплава серы, в отличие от выше приведенных данных, полученных для равновесных условий, когда в циклических молекулах разрываются связи  $S-S$ , образуются цепочечные молекулы, которые вновь соединяются в циклические. Уменьшение длины цепи ведет к соответствующей радикализации молекул серы, что, в свою очередь, вносит существенный вклад в рост химической активности серы при повышении температуры. Неравновесное состояние расплава серы в автоклаве связано в том числе с тем, что цепочечная сера с ненасыщенной электронной структурой, обладая высокой химической активностью, будет окисляться с высокой скоростью, а циклические молекулы не окисляются [24]. При окислении цепочечных молекул серы в автоклаве равновесие в расплаве сдвигается в сторону увеличения доли циклических молекул. Забегая вперед, важно отметить, что влияние последних на отложение серы в оборудовании значительно. Этот вопрос требует дополнительного изучения.

Краткий анализ этих результатов показывает следующее:

- сера в расплавленном и парообразном состоянии обладает сложным составом, так



как в этих состояниях существуют молекулы серы разного вида;

- несмотря на низкое давление паров расплавленной серы при рабочей температуре в автоклаве и, соответственно, низкое парциальное давление ее паров в абгазе автоклава, они будут компонентом абгаза, который попадает в газоход, т.е. при последующей их конденсации будет образовываться жидкая элементная сера;

- сера в зависимости от аллотропного состава может проявлять свойства, отличные от свойств наиболее устойчивой ромбической серы; физико-химические свойства серы нельзя рассматривать как свойства простого элемента.

Оценивая экспериментальные данные по физико-химическим свойствам элементной серы и ее аллотропов, полученных в равновесных условиях, для задачи их применения к сере, образующейся в процессе автоклавного выщелачивания сульфидных концентратов и находящейся в неравновесных условиях, при рассмотрении ее осаждения в газоходах важно понять, насколько их экстраполяция справедлива. Результаты из литературных источников получены при плавлении чистой элементной серы, т.е. они могут отличаться от данных о поведении серы в автоклаве.

В работе [25] указывается, что аллотроп серы, образовавшийся при растворении халькопирита в среде, содержащей железо, был растворим в четыреххлористом углероде и сероуглероде. Однако аллотроп, образовавшийся при окислительном растворении методом хроматографии в электрохимических исследованиях, был нерастворим в сероуглероде. Важно отметить, что структура циклических аллотропов серы оказывает большое влияние на ее реакционную способность [17]. Скорость реакции  $S_6$  с трифенилфосфином в среде бензола при температуре 7,35 °C в 25,3 раза выше скорости аналогичного взаимодействия  $S_8$ . Скорость реакции полимерной серы с трифенилфосфином оказалась столь большой, что ее не удалось измерить. Считается, что повышенная пористость элементной серы, образующейся в системах с хлоридом железа, ответственна за усиленное растворение халькопирита по сравнению с наблюдаемым растворением в системах с сульфатом железа при тех же концентрации железа и потенциале растворения. В статье [26] приве-

дены результаты исследования механизма и кинетики растворения пирита в растворе азотной кислоты. Эксперименты проведены при разных температурах (25—85 °C), концентрациях азотной кислоты (1—4 М), размерах частиц пирита (53—212 мкм) и скоростях перемешивания. Твердый остаток анализировали с использованием методов SEM, XRD и рамановской спектроскопии. Все методы анализа подтвердили образование серы при растворении пирита. Интересно, что в процессе растворения образовалась сера двух видов:  $S_8$  и  $S_6$  (выявлено с помощью рентгеновской очистки по Ритвелду; при этом на наличие серы  $S_7$  не указывается).

В статье [27] выполнены термодинамические расчеты, отражающие влияние дисперсности на температуру плавления серы. Расчеты показали, что при диаметре частицы <200 нм температура плавления снижается на 2 °C, а для частиц 20 нм — на 20 °C по сравнению с температурой плавления ромбической серы. Концентрат, который идет в переработку, имеет медианное значение крупности порядка 10 мкм. В этом случае элементная сера, которая может образоваться и окисляться, вполне может иметь размеры пленки (или капель) порядка 200 нм (или 0,5 мкм).

В статье [28] подробно изложены результаты водного окисления пирита, которые указывают, что при этом получается сульфат двухвалентного железа. Однако другие продукты, такие как элементная сера, полисульфиды, сероводород, гидроксид железа, оксиды железа, также могут образовываться. Предполагается также, что встречаются промежуточные виды, такие как тиосульфат, сульфит, полиитионаты. В статье обсуждается окисление пирита в атмосферных условиях. Нас особенно заинтересовала ссылка авторов [28] на статью, в которой указывается, что окисление пирита может влиять на гидрофобность или гидрофильность поверхности его частиц, а следовательно, и на взаимодействие с коллекторами при флотации. Гидрофобность или гидрофильность поверхности частиц пирита, по нашему мнению, может влиять не только на взаимодействие с коллекторами, но и на процесс окисления пирита. Расплавленная элементная сера хорошо смачивает гидрофобные поверхности и не смачивает гидрофильные поверхности. Другими словами, если пирит, который содер-

жится в большом количестве в концентрациях, перерабатываемых на ПАГК, в процессе окисления будет обладать гидрофобной поверхностью, то пленка расплавленной серы, которая будет на нем образовываться, послужит препятствием для его контакта с кислородом, т.е. процесс окисления замедлится. В случае гидрофильной поверхности пирита расплавленная сера, по-видимому, будет образовывать капли, так как в этом случае поверхность расплавленной серы, которая соприкасается с гидрофильной средой, будет минимальная.

Таким образом, состав раствора при выщелачивании концентрата влияет на аллотропный состав и текстуру элементной серы и физико-химические свойства расплава. Приведенные результаты указывают на различие физико-химических свойств чистой расплавленной серы и полученной в автоклаве, но, по-видимому, тенденция поведения будет как у чистой серы. Интерпретация процессов конденсации и кристаллизации ромбической серы в указанном выше оборудовании требует учета и знания физико-химических свойств серы и ее аллотропного состояния.

В статье [29] приведены результаты исследования окисления элементной серы в присутствии воды в диапазоне температур 125—230 °С. Авторы приводят график Аррениуса ( $\lg V - 1/T$ ), из которого следует, что в этом интервале температур на кривой можно выделить три участка: в интервале 125—160 °С преобладает сера  $S_\lambda$  (порядка 90% ее циклических молекул); такая же область наблюдается в интервале температур 175—230 °С, а в интервале 160—175 °С циклические молекулы начинают интенсивно разрываться с образованием  $S_\mu$  (цепочки  $S_8$ ). На основе полученных результатов сделаны выводы, что имеются две главные области, в которых активность  $S_\lambda$  и  $S_\mu$  явно различается. В статье [30] приведены итоги исследований взаимодействия элементной серы с водой при температурах 180—250 °С. Авторы указывают, что неожиданным результатом явилось то, что отношение поверхности взаимодействия к массе раствора входит в уравнение в степени  $1/2$ , а не в первой степени. При температурах опытов, как указывают авторы [30], сера состоит по крайней мере из двух полиморфных модификаций с резко разными свойствами.

Отмеченная выше зависимость может стать более понятной, если предположить, что растворяется в основном пластическая (полимерная) сера  $S_\mu$ . Молекулы сероводорода, в свою очередь, понижают концентрацию молекул  $S_\mu$  в жидкой сере, что приводит к снижению скорости ее растворения. Авторы работы [31] предполагают, что ускорение окисления серы элементной при температурах выше 403 К связано в том числе с уменьшением относительного количества колец  $S_8$ . Приведенные результаты подтверждают наше предположение, что тенденции изменения физико-химических свойств серы, полученной в ходе окислительного выщелачивания концентрата, соответствуют физико-химическим свойствам чистой серы в результате ее плавления.

Физико-химические свойства серы, полученной в ходе окислительного выщелачивания концентрата, и равномерная ее кристаллизация по всей окружности внутри газохода автоклава свидетельствуют об образовании серного налета из ее паров. Для оценки количества осаждающейся серы из паров в качестве исходных данных по температуре, расходу и составу абгаза автоклава приняты проектные данные. Давление и состав пара серы для абгаза автоклава принято по следующим данным, пересчитанным на проектную температуру 230 °С. Параметры абгаза автоклава: температура 230 °С, расход газа 2400  $\text{м}^3/\text{ч}$ , в том числе,  $\text{м}^3/\text{ч}$ : кислород 567, азот 116, углекислый газ 115, водяной пар 1602. Давление, Па, и соотношение содержаний компонентов пара серы в абгазе автоклава при температуре 230 °С:  $p_{\text{общ}} = 919,1$ ,  $p_{S_2} = 1,067$ ,  $p_{S_4} = 2,260$ ,  $p_{S_6} = 250,6$ ,  $p_{S_8} = 665,150$ . При оценке массы компонентов в парогазовой смеси (ПГС) автоклава сделано допущение, что для описания свойств и поведения кислорода, азота, углекислого газа и паров серы в автоклаве допустимо использование модели идеального газа.

Так как для температуры 230 °С доля серы в виде  $S_8$  составляет >72%, а  $S_6$  >27% (суммарно >99%), оценочный расчет выполнен для серы, присутствующей в ПГС в виде  $S_8$ .

Среди компонентов пара серы не указан аллотроп  $S_7$ , но в данном случае это не имеет значения, поскольку нас больше интересует общее давление расплавленной серы ( $p_{\text{общ}}$ ), однако при обсуждении трансформации аллотропов расплавленной серы в самую

Расчетные данные по компонентам ПГС автоклава при температуре 230 °С

| Компонент абгаза и параметров | Давление компонента в автоклаве, кПа | Объем компонента ПГС на выходе автоклава при нормальных условиях, м <sup>3</sup> /ч | Количество компонента |        |
|-------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|--------|
|                               |                                      |                                                                                     | кмоль/ч               | кг/ч   |
| Водяной пар                   | 2798                                 | 1602                                                                                | 71,52                 | 1287,3 |
| Неконденсируемые газы, всего  | 599,08                               | 798                                                                                 | —                     | —      |
| Пары серы                     | 0,92                                 | 0,53                                                                                | 0,023                 | 6,0*   |
| <i>P</i> <sub>общ</sub>       | 3398,00                              |                                                                                     |                       |        |

\*Масса рассчитана для серы в форме S<sub>8</sub> (масса других аллотропов серы, кг/ч: 4,5 для S<sub>6</sub>, 3,0 для S<sub>4</sub>; 1,5 для S<sub>2</sub>).

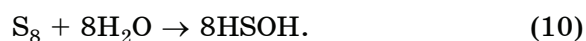
устойчивую молекулу S<sub>8</sub> подразумевается, что она (S<sub>7</sub>) присутствует.

Результаты оценочного расчета (табл. 3) показали, что при проектных параметрах работы автоклава с его абгазом может выводиться до 6 кг/ч элементной серы. Если принять во внимание возможность окисления в ПГС автоклава элементной серы кислородом, то выход серы может быть существенно меньше. До каких значений он снизится, прогнозировать сложно, слишком много факторов может оказывать на это влияние. Отмечая снижение отложений элементной серы в газоходе, мы имели в виду, что в реакции будет вступать не кристаллическая твердая сера, а ее аллотропы. В твердом состоянии сера сравнительно инертна, но при нагревании становится химически активной. Выше 159 °С происходит разрыв восьмичленных колец на бирадикалы  $\cdot S\cdot$ , наличие которых может являться причиной снижения отложений серы. Химически активные концы цепей с неспаренными электронами объясняют высокую активность серы при ее окислении. Взаимодействие бирадикальных цепей серы с кислородом с образованием оксида

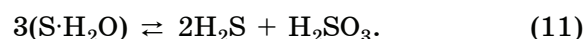


и далее сульфат-иона SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> не отражает механизм этой реакции, так как не понятно, как происходит отрыв одного атома серы от цепочки серы и нет данных по кинетике окисления аллотропов серы в газовой фазе. В литературе описывается предположение, как происходит гидролиз серы при взаимодействии с циклическими молекулами серы, который, по-видимому, можно распространить и на цепочечную серу. По мнению авторов

работы [31] гидроксил-ион как сильный нуклеофильный агент может разрывать кольца S<sub>8</sub> в гомогенной среде и вследствие этого вызывать гидролитическую реакцию:

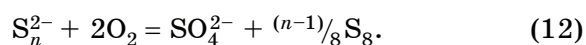


Реакцию (10) следует понимать как воздействие на каждую связь S—S кольца. Образующийся промежуточный гидрат серы (HSOH, или S·H<sub>2</sub>O) распадается по схеме



Образующийся ион SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> способен взаимодействовать как с кольцами серы, так и с гидратом (S·H<sub>2</sub>O) с получением иона S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Таким образом OH<sup>-</sup>-группы инициируют гидролитическое расщепление колец серы и сдвигают равновесие реакции (10) вправо.

Аллотропы серы образуются в результате окисления полисульфидов в первых секциях автоклава и затем окисляются до сульфат-иона в последующих секциях по реакции:

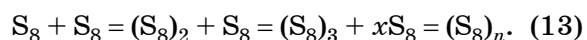


Капли жидкой серы, образующиеся по реакции (12) в пульпе, будут содержать в основном циклические аллотропы серы, которые не успели превратиться в цепочечные формы и не окисляются. Понятно, что описать в полной мере протекающие в автоклаве физические и химические процессы, происходящие с жидкой серой, не представляется возможным.

Поскольку молекулы серы, содержащиеся в парах серы, гидрофобные, т.е. имеют тенденцию, не испытывая воздействия гидрофильной фазы, к осаждению на гидрофобной

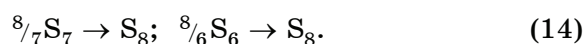
поверхности газохода и тем самым уменьшают поверхность контакта с гидрофильной средой. В дальнейшем гидрофобные молекулы осаждаются на гидрофобной молекуле серы. При охлаждении паров серы все вышеупомянутые молекулы серы, которые содержатся в ее парах при 230 °С, обладают разной стабильностью, т.е. с разной скоростью нестабильные аллотропы серы переходят в стабильное состояние  $S_8$ . Этот процесс может занимать какое-то время.

Гидрофобная молекула  $S_8$  способна образовывать димеры, тримеры и т.д., а в конечном счете кластеры, общая площадь поверхности которых меньше, чем сумма молекулярных поверхностей отдельных молекул. Этот процесс обусловлен гидрофобным взаимодействием и является первым этапом в процессе осаждения элементной серы в газоходе. После образования  $S_8$  данная форма должна претерпеть преобразование в кристаллы правильной формы по схеме:



Кластер  $(S_8)_n$  вырастет не только из молекул  $S_8$ , он может включать молекулы  $S_6$  и другие гидрофобные молекулы, которые содержатся в парах серы. По мере роста этого субмикроскопического скопления образуется жидкоподобная «липкая» частица серы, которая будет выполнять роль клеящей и липкой массы.

Аллотропы будут трансформироваться в циклооктосеру по следующему уравнению [32]:



Как указано выше, из серы, образующейся в результате окисления, сначала формируются жидкие капли, которые растут как за счет включения все большего количества молекул  $S_8$ , так и в результате объединения с другими каплями. При этом жидкая сера частично испаряется, а парциальное давление ее паров будет определяться температурой процесса. Количество элементной серы в газовой фазе автоклава будет зависеть от количества жидкой серы в пульпе, прежде всего от ее содержания в исходном концентрате и режима окисления концентрата.

Попадая в газоход, пары серы будут конденсироваться и аллотропы серы в результате гидрофобности будут закрепляться на стенках оборудования и на ранее образовав-

шемся слое серы. Аллотропы серы в соответствии с уравнением (14) будут трансформироваться в наиболее устойчивые молекулы  $S_8$ , которые в соответствии со схемой (13) сформируют кристаллическую ромбическую серу.

Оценить ущерб от кристаллизации серы в газоходе затруднительно по нескольким причинам: ущерб заключается в основном только в увеличении времени на плановые остановки; работы по очистке газохода ведутся параллельно со многими другими работами, из которых наиболее трудоемкие и продолжительные связаны с очисткой автоклава и другой аппаратуры от настывшей; переработка золота на каждом из автоклавов имеет свои отличия. Так на заводе перерабатывают порядка шести видов концентратов и содержание золота изменяется в широких пределах (от 17 до 45 г/т). При этом среднее содержание золота в концентратах в 2022 г. составило 26,1 г/т. Если взять средние значения содержания золота в концентрате, производительности автоклава, извлечения золота и стоимости унции золота в долларах, то за 1 сут стоимость продукции составит порядка 410 тыс. дол. Если плановые работы выполняли последовательно, то операция по очистке газохода от серы заняла не более 12 ч.

**Выводы.** 1. На основе приведенных данных наиболее вероятно, что отложения серы в газоходе образуются в результате конденсации ее паров с дальнейшим их преобразованием до выделения устойчивого аллотропа  $S_8$ , а затем кристаллической серы.

2. Скорость кристаллизации расплавленной серы зависит от ее аллотропного состава, а также от микропримесей, выступающих в роли зародышей кристаллических центров. Авторы затрудняются оценить точно и даже приблизительно скорость кристаллизации серы в газоходе, поскольку реализуется ряд последовательных и параллельных реакций. Процесс кристаллизации золей Веймарна (состоят из гидрофобных молекул  $S_8$ ) занимает достаточно продолжительное время — от 6 ч до 14 сут. Учитывая эти данные, можно только приблизительно предположить, что в нашем случае этот процесс занимает от 1 до 14 сут ввиду отсутствия ионов, которые сокращают этот процесс.

3. Кристаллическая сера формирует корки на внутренней поверхности газоходов.



Физико-химические свойства аллотропов серы играют решающую роль в образовании отложений серы на стенках в промышленном оборудовании.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чугаев, Л.В. Автоклавные технологии в золотодобывающей промышленности / Л.В. Чугаев, Я.М. Шнеерсон, А.Ю. Лапин // Золото и технологии. 2014. №3(25). Сентябрь. С.36—40.
2. Шнеерсон, Я.М. Использование технологии автоклавного окисления при переработке золотосодержащих концентратов в Российской Федерации / Я.М. Шнеерсон, В.К. Федоров, А.Ю. Лапин [и др.] // Золото и технологии. 2013. №4. Декабрь. С.106—111.
3. Шнеерсон, Я.М. Научно-исследовательский центр «Гидрометаллургия» — 12 лет успешной работы / Я.М. Шнеерсон, А.Ю.Лапин, А.С. Кибисова [и др.] // Цв. металлы. 2020. №9. С.50—56.
4. Steudel, R. Properties of sulfur-sulfur bonds / R. Steudel // Angew. Chem. 1975. V.87. P.683.
5. Новгородова, М.И. Типоморфизм золотоносных сульфидов и их минеральных ассоциаций. Новые данные о типоморфизме минералов / М.И. Новгородова, Г.Н. Гамянин, А.Н. Цепин [и др.]. — М. : Наука, 1980. С.44—57.
6. Онуфриенко, В.В. Арсенопирит золотосодержащих руд : состав, позиции примесных атомов, распределение золота / В.В. Онуфриенко // Междунар. жур. прикл. и фундамент. исслед. 2013. №3. С.43—48.
7. Сахарова, М.С. Об арсенопирите как индикаторе условий рудообразования / М.С. Сахарова, И.И. Кривицкая // АН СССР. Тр. Минералог. музея им. А.Е. Ферсмана. 1969. Вып.19. С.210—217.
8. Набойченко, С.С. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов / С.С. Набойченко, Я.М. Шнеерсон, М.И. Калашникова [и др.]. — Екатеринбург : Изд. УГТУ—УПИ, 2009. Т.2. С.354.
9. Лапин, А.Ю. Автоклавно-гидрометаллургическая переработка упорных золотосодержащих сульфидных материалов при пониженных температурах / А.Ю. Лапин, Г.А. Битков, Я.М. Шнеерсон // Цв. металлы. 2011. №12. С.39—44.
10. Маркелов, А.В. Разработка технологии автоклавного окисления упорных золотосульфидных пирротинсодержащих концентратов с применением методов математического моделирования : автореф дис. ...канд. техн. наук / Маркелов Александр Владимирович. СПб. 2016. 159 с.
11. Descostes, M. Pyrite dissolution in acidic media / M. Descostes, P. Vitorge, C. Beaucaire // Geochim. Cosmochimica Acta. 2006. V.70. S.246—250.
12. Schippers, A. Bacterial leaching of metal sulfides proceeds by two indirect mechanisms or via polysulfides and sulfur / A. Schippers, W. Sand // Appl. Environ. Microbiol. 1999. V.65. №1. P.319—321.
13. Луцик, В.И. Кинетика гидролитического и окислительного растворения сульфидов металлов / В.И. Луцик, А.Е. Соболев. — Тверь : ТГТУ, 2009. 140 с.
14. Rimatidt, D. Pyrite oxidation : A state of the art assessment of the reaction mechanism / D. Rimatidt, D.J. Vaughan // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2003. V.67. №5. P.873—880.
15. Эдисон, У. Аллотропия химических элементов / У. Эдисон. — М. : Мир, 1966. 207 с.
16. Шнеерсон, Я.М. Выщелачивание сульфидных материалов / Я.М. Шнеерсон, А.А. Онацкая, В.Ф. Борбат // ЦНИИЭИ ЦМ. 1984. Вып.2. С.46.
17. Менковский, М.А. Технология серы / М.А. Менковский, В.Т. Яворский. — М. : Химия, 1985. 328 с.
18. Бондарь, Л.П. Физико-химические свойства серы / Л.П. Бондарь, В.А. Бороховский, Р.П. Дацко [и др.] // Обзор. инф. «Сера и серная промышленность». НИИТХИМ. 1985.
19. Бороховский, В.А. Новый вид химической продукции — полимерная сера / В.А. Бороховский, А.П. Салюк, Е.Г. Гордиенко [и др.] // Обзор. инф. «Сера и серная промышленность». НИИТХИМ. 1982.
20. Малышев, А.И. Сера в магматическом рудообразовании / А.И. Малышев. — Екатеринбург : Ин-т геологии и геохимии УрО РАН, 2004. 189 с.
21. Воронков, М.Г. Реакции серы с органическими соединениями / М.Г. Воронков. — М. : Наука, 1979. 352 с.
22. Steudel, R. Elemental sulfur and sulfur-rich compounds I / R. Steudel // Top. Curr. Chem. 2003. V.230. P.81—116.
23. Steudel, R. Solid sulfur allotropes / R. Steudel, B. Eckert // Top. Curr. Chem. 2003. V.230. P.1—79.
24. Коттон, Ф. Современная неорганическая химия : в 2 ч. Ч.2. Химия непереходных элементов / Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон ; под ред. К.В. Астахова. — М. : Мир, 1969. 494 с.
25. Parker, A.D. Oxidative dissolution of chalcopyrite in ferric media : An X-ray photoelectron spectroscopy study / A.D. Parker // This thesis is presented for the Degree of Doctor of Philosophy of Curtin University of Technology. August. 2008.
26. Teimouri, S. The kinetics of pyrite dissolution in nitric acid solution / S. Teimouri, J.H. Potgieter, C. Billing // Materials. 2022. V.15(12). P.1—19.
27. Кумай, А.Г. Оценка агрегатного состояния элементной серы при окислительном выщелачивании сульфидных материалов / А.Г. Китай, В.И. Корсунский // Цв. металлы. 1989. №4. С.36, 37.
28. Chandra, A.P. The mechanisms of pyrite oxidation and leaching : A fundamental perspective / A.P. Chandra, A.R. Gerson // Surface Science Reports. 2010. V.65. P.293—315.
29. Corriou, J-P. The aqueous of elemental sulfur and different chemical properties of the allotropic forms  $S_\lambda$  and  $S_\mu$  / J-P. Corriou, T. Kikindai // J. Inorg. Nucl. Chem. 1981. V.43. №1. P.9—15.
30. Алексеев, В.А. Кинетика взаимодействия серы с водой при повышенных температурах / В.А. Алексеев, Л.С. Медведев, Р.П. Рафальский // Геохимия. 1984. №7. С.1020—1028.
31. Букетов, Е.А. Гидрохимическое окисление халькогенов и халькогенидов / Е.А. Букетов, М.З. Угорец. — Алма-Ата : Наука, 1975. С.393—408.
32. Stedel, R. Mechanism for the formation of elemental sulfur from aqueous sulfide in chemical and microbiological desulfurization processes / R. Stedel // Ind. Eng. Chem. Res. 1996. V.35. P.1417—1423.