

**А. А. \*ТЫМБАЕВА, Н. А. КУЛЕНОВА, С. В. МАМЯЧЕНКОВ**

*Восточно-Казахстанский государственный технический университет  
им. Д. Серикбаева, Казахстан  
Уральский федеральный университет имени первого Президента России  
Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия*

## **УПРАВЛЕНИЕ ОТХОДАМИ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ МЫШЬЯКА В ВИДЕ СУЛЬФИДНОГО КЕКА ИЗ СЕРОЩЕЛОЧНЫХ МЫШЬЯКСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ**

Одной из основных проблем металлургии цветных металлов является увеличение содержания мышьяка в перерабатываемом сырье и, соответственно, в промпродуктах производства. На сегодняшний день существует множество способов переработки мышьяксодержащих промпродуктов [1-5]. Одним из возможных методов селективного удаления мышьяка из циклов производства цветных металлов является серощелочное выщелачивание [6-8]. При этом становится возможным разделить медь, цинк, свинец и железо в свинцово-медный кек и перевести мышьяк в серощелочной раствор.

Серощелочное выщелачивание мышьяксодержащих материалов с последующим осаждением мышьяка в виде сульфидных кеков неизбежно приводит к образованию значительных количеств водных растворов сульфата натрия. В контексте металлургических производств, работающих в замкнутом контуре внутренней циркуляции воды, где водный баланс системы строго контролируется, очень важно решить проблему накопления водного раствора сульфата натрия.

В настоящей работе приведены результаты лабораторных испытаний по осаждению мышьяка из серощелочного раствора в сульфидный осадок и регенерации серощелочного раствора из продукта процесса осаждения мышьяка – водных растворов сульфата натрия.

*По результатам экспериментальных работ:*

- произведено сравнение технологических показателей процесса осаждения мышьяка из серощелочного раствора в арсенит-арсенатный и сульфидный кеки;
- определены параметры, обеспечивающие максимальное извлечение мышьяка в сульфидный кек: более 98% мышьяка переходит в сульфидный кек, который содержит 17,42% As;
- изучена возможность регенерации гидроксида натрия и серощелочного реагента из получаемых водных растворов сульфата натрия;
- доказана возможность регенерации серощелочного раствора путем взаимодействия водного раствора сульфата натрия, образующегося при осаждении мышьяка в сульфидный кек, с раствором полисульфида кальция и представлены параметры ведения процесса.

**Ключевые слова:** мышьяксодержащие промпродукты, управление отходами, регенерация серощелочного раствора, раствор сульфата натрия.

Түсті металдар металлургиясындағы негізгі мәселелердің бірі – өңделген шикізаттағы және, сәйкесінше, өнеркәсіп өнімдеріндегі мышьяқ мөлшерінің артуы. Бүгінгі таңда құрамында мышьяқ бар аралық өнімдерді өңдеудің көптеген әдістері бар [1-5]. Мышьяқты түсті металдарды өндіру технологиялық айналымынан бөлуп алудың мүмкін әдістерінің бірі – күкірт-сілтілік ерітінділеу [6-8]. Бұл жағдайда мыс, мырыш, қорғасын және темірді қорғасын-мыс тұнбасына бөліп, мышьяқты күкірт-сілтілік ерітіндіге өткізуге болады.

Мышьяқ бар материалдарды күкірт-сілтілік ерітінділеп, содан кейін мышьяқты сульфидті тұнбаға түсіру сөзсіз натрий сульфатының сулы ерітінділерінің пайда болуына әкеледі. Жүйенің су балансы қатаң бақыланатын ішкі су айналымының тұйық тізбегінде жұмыс істейтін металлургиялық өнеркәсіп жағдайында натрий сульфатының сулы ерітіндісін жинақтау мәселесін шешу өте маңызды.

Бұл жұмыста мышьяқты күкірт-сілтілік ерітіндіден сульфидті тұнбаға түсіру және сол процесстің өнімі – натрий сульфатының сулы ерітіндісін пайдаланып күкірт-сілтілік ерітіндіні регенерациялау туралы зертханалық зерттеулердің нәтижелері келтірілген.

Тәжірибелік жұмыс нәтижелері бойынша:

– мышьяқты күкірт-сілтілік ерітіндіден арсенит-арсенат пен сульфидті тұнбаларға түсіру процесінің технологиялық көрсеткіштері салыстырылды;

– мышьяқтың сульфидті тұнбаға максималды шығарылуын қамтамасыз ететін параметрлер анықталды: мышьяқтың 98% -дан астамы сульфидті тұнбаға түседі, оның құрамында 17,42% As;

– натрий сульфатының сулы ерітінділерінен натрий гидроксиді мен күкірт-сілтілі реагенттің регенерациясының мүмкіндігі зерттелді;

– мышьяқты сульфидті тұнбаға түсіру кезінде түзілген натрий сульфатының сулы ерітіндісін кальций полисульфидінің ерітіндісімен реакциялау арқылы күкірт-сілтілік ерітіндінің регенерациясының мүмкіндігі дәлелденді және процесстің параметрлері келтірілді.

**Түйін сөздер:** құрамында мышьяк бар аралық өнімдер, қалдықтарды реттеу, күкірт-сілті ерітіндісін регенерациялау, натрий сульфатының ерітіндісі, мышьяк.

*One of the main problems in non-ferrous metals metallurgy is increase of arsenic content in the processed raw materials and correspondingly in production by-products. Today, there are many ways for processing arsenic-bearing by-products [1-5]. One of the possible methods for selective removal of arsenic from non-ferrous metals production circuits is leaching in alkaline sulfide solution [6-8]. At this, it becomes possible to separate copper, zinc, lead and iron into lead-copper cake and to transfer arsenic into alkaline sulfide solution.*

*Alkaline sulfide leaching of arsenic-bearing materials with subsequent precipitation of arsenic in the form of sulfide cakes inevitably leads to the formation of significant amounts of sodium sulfate aqueous solutions. In the context of metallurgical productions, that work in closed circuit of internal water circulation, where water balance of the system is strictly monitored, it is of a high importance to deal with the issue of sodium sulfate aqueous solution accumulation.*

*In the present work results of the laboratory tests on precipitation of arsenic from alkaline sulfide solution into sulfide cake and regeneration of alkaline sulfide solution from product sodium sulfate aqueous solutions are given.*

*According to the results of the experimental works:*

– *Process indicators were compared for precipitation of arsenic from alkaline sulfide solution into arsenite-arsenate and sulfide cakes;*

– *Parameters were determined that allow for the highest recovery of arsenic into sulfide cake, at this over 98% of arsenic transfer to sulfide cake that contains 17.42 % As;*

– *Possible regeneration of sodium hydroxide and alkaline sulfide reagent from the product sodium sulfate aqueous solutions were studied;*

– *The possibility for regeneration of alkaline sulfide solution by reacting sodium sulfate aqueous solution produced during arsenic precipitation into sulfide cake with calcium polysulfide solution was proved and process parameters were provided.*

**Key words:** *arsenic-bearing by-products, waste management, regeneration of alkaline sulfide solution, sodium sulfate solution, arsenic.*

**Введение.** При разработке комплексной технологии переработки мышьяксодержащих промпродуктов методом серощелочного выщелачивания основной задачей являлось определение оптимального способа осаждения мышьяка из серощелочных растворов и регенерация исходного реагента.

Содержание мышьяка в данных растворах зависит от параметров ведения процесса серощелочного выщелачивания. В процессе работы использовали мышьяксодержающие растворы, состав которых приведен в табл. 1.

Таблица 1 – Состав мышьяксодержащего серощелочного раствора

Наименование	Содержание, г/дм <sup>3</sup>			
	As	Sb	S	Na
Раствор 1	8,05	2,8	66,14	27,00
Раствор 2	10,9	3,5	83,51	49,50
Раствор 1 – мышьяксодержащий серощелочной раствор, использованный при осаждении мышьяка в арсенит-арсенатный кек				
Раствор 2 – мышьяксодержащий серощелочной раствор, использованный при осаждении мышьяка в сульфидный кек				

Для определения оптимального способа осаждения мышьяка из серощелочных растворов изучено осаждение в арсенит-арсенатный и сульфидный кеки и произведено их сравнение.

**Методика эксперимента.** А) Осаждение мышьяка в арсенит-арсенатный кек. Для проведения экспериментов по осаждению мышьяка в арсенит-арсенатный кек использовали раствор 1, состав которого приведен в табл.1. В нагретый до температуры 90-95<sup>o</sup>C мышьяксодержащий серощелочной раствор при непрерывном перемешивании заливали пульпу известкового молока заданной концентрации (200 г/дм<sup>3</sup>) в соотношении 10 г СаО на 1 г As в серощелочном растворе. Пульпу перемешивали в течение заданного времени, а по окончании опыта разделяли фильтрованием на маточный раствор и твердый остаток. Содержание контролируемых элементов в растворах и твердых осадках определяли химическими и физико-химическими методами: атомно-абсорбционным, спектрально-эмиссионным с индуктивно-связанной плазмой.

Б) Осаждение мышьяка в сульфидный кек. Для проведения экспериментов по осаждению мышьяка в сульфидный кек использовали раствор 2, состав которого приведен в табл.1. В мышьяксодержащий серощелочной раствор с исходной температурой 20<sup>o</sup>C и рН 11,77 при постоянном перемешивании дозированно подавали раствор серной кислоты до достижения заданного рН (1,5-2). По окончании опыта пульпу разделяли фильтрованием на маточный раствор и твердый остаток. Содержание контролируемых элементов в растворах и твердых осадках определяли химическими и физико-химическими методами: атомно-абсорбционным, спектрально-эмиссионным с индуктивно-связанной плазмой.

**Сравнение способов осаждения мышьяка из мышьяксодержащих серощелочных растворов в арсенит-арсенатный и сульфидный кеки.** Проведен эксперимент по осаждению мышьяка из мышьяксодержащего серощелочного раствора. По результатам эксперимента установлено:

- Распределение мышьяка в арсенит-арсенатный кек составляет 62,68%, остаточная концентрация As в конечном растворе - 3,45 г/дм<sup>3</sup>;
- Арсенатный кек содержит 3,4 % As и 0,22 % Sb. Влажность кека – 39,14%;
- Раствор после осаждения мышьяка содержит 54,05 г/дм<sup>3</sup> серы общей и 0,5 г/дм<sup>3</sup> серы сульфатной, то есть сера в растворе представлена исключительно в полисульфидной и тиосульфатной формах.

Таким образом, извлечение мышьяка в раствор составило лишь 62,68%, при этом содержание мышьяка в кеке равно 3,4% As, что говорит о нецелесообразности применения метода осаждения мышьяка в арсенит-арсенатный кек из серощелочных растворов. В связи с чем, дальнейшие эксперименты проводились по альтернативному способу осаждения мышьяка, который предполагает использование в качестве реагента серной кислоты с осаждением мышьяка в сульфидный кек.

В основе процесса осаждения мышьяка из серощелочного раствора серной кислотой в сульфидный кек лежит следующее уравнение реакции:



В результате испытаний, проведенных по вышеуказанной методике, получены следующие результаты:

- Распределение мышьяка в сульфидный кек составляет более 98%, остаточная концентрация As в конечном растворе – 0,03 г/дм<sup>3</sup>;
- Сульфидный кек содержит 17,42 % As и 5,84% сурьмы. Влажность кека 56,56%;
- Раствор после осаждения мышьяка содержит 41,82 г/дм<sup>3</sup> серы общей и 33,91 г/дм<sup>3</sup> серы сульфатной, то есть сера в растворе на 80 % представлена в сульфатной форме.

При осаждении мышьяка серной кислотой образуется сероводород (реакция 1). В связи с чем, в случае внедрения технологии в промышленном масштабе потребуются полностью герметичная система газоотвода: ПДК сероводорода в воздухе рабочей зоны 10 мг/м<sup>3</sup> [9].

**Таблица 2** – Сравнение способов осаждения мышьяка в арсенит-арсенатный и сульфидный кеки из мышьяксодержащего серощелочного раствора

Наименование	Содержание As в фильтрате, г/дм <sup>3</sup>	Содержание As в осадке, % (масс.)	Извлечение, %	Содержание S(общей)/S(сульфатной) в фильтрате, г/дм <sup>3</sup>
Осаждение в арсенит-арсенатный кек	3,45	3,4	62,68	54,05/0,5
Осаждение в сульфидный кек	17,42	0,03	98,00	41,82/33,91

Как следует из полученных результатов, представленных в табл.2, осаждение мышьяка в сульфидный кек позволяет получить более обогащенный по мышьяку осадок при более высокой степени извлечения мышьяка и низком остаточном содержании в фильтрате. Недостатком способа осаждения мышьяка в сульфидный кек является образование значительных количеств водных растворов сульфата натрия, что отрицательно скажется на водном балансе металлургических производств, работающих в замкнутом цикле внутреннего водооборота.

**Переработка раствора сульфата натрия, полученного при осаждении мышьяка.** В результате проведенного аналитического обзора по способам конверсии

сульфата натрия, образующегося в процессе осаждения мышьяка, с целью его повторного использования при серощелочном выщелачивании мышьякосодержащих промпродуктов определено три возможных способа: получение гидроксида натрия путём взаимодействия сульфата натрия с известковым молоком [6], электродиализ сульфата натрия на гидроксид натрия и серную кислоту [10] и получение серощелочного реагента реакцией сульфата натрия с полисульфидами кальция.

Процесс регенерации гидроксида натрия из водных растворов сульфата натрия основан на следующем уравнении реакции:



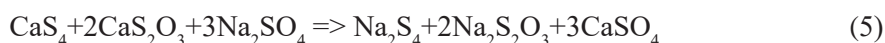
Проведены лабораторные испытания по регенерации гидроксида натрия путем реагирования водных растворов сульфата натрия с известковым молоком в стехиометрическом соотношении и двойной стехиометрии. В качестве критерия оценки экспериментов использовали остаточное содержание серы сульфатной в фильтрате. Результаты опытов показали, что степень регенерации гидроксида натрия не превышает 10%. Вероятно, связано это с тем, что произведение растворимости (Ks) известкового молока ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) равно  $6,5 \times 10^{-6}$ , а гипса ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) равно  $4,93 \times 10^{-5}$ , то есть гипс является более растворимым соединением, чем гидроксид кальция, что ведёт к его обратному растворению и смещению равновесия системы в сторону образования сульфата натрия [11,12].

Конверсия раствора сульфата натрия методом электродиализа происходит за счёт протекания следующих реакций на электроде:



При биполярном мембранном электродиализе под воздействием электрического тока катионы  $\text{Na}^+$  и анионы  $\text{SO}_4^{2-}$  перемещаются по монополярным ионообменным мембранам и реагируют с ионами  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}^+$  с образованием соответственно гидроксида натрия и серной кислоты.

Процесс регенерации серощелочного реагента из водных растворов сульфата натрия основан на следующем уравнении реакции:



В табл.3 представлены результаты процесса регенерации серощелочного реагента путём взаимодействия раствора сульфата натрия, полученного при осаждении мышьяка в сульфидный кек, с полисульфидами кальция.

**Таблица 3** – Регенерация серощелочного реагента путем реагирования раствора сульфата натрия с полисульфидами кальция ( $\tau = 1$  час;  $t = 90-95^\circ\text{C}$ ; в растворе полисульфидов кальция:  $C_{\text{Ca}} = 65$  г/дм<sup>3</sup>,  $C_{\text{s(общ)}} = 130$  г/дм<sup>3</sup>)

Опыт	Мольное отношение Ca:S(сульфатная)	Концентрация S(сульфатной), г/дм <sup>3</sup>	
		Исходная	Конечная
1	1,25	33,91	10,2
2	2	33,91	2,56

Как следует из полученных результатов, при проведении регенерации серощелочного раствора при мольном соотношении  $\text{Ca}:\text{S} = 2$  регенерированный раствор содержит  $2,56 \text{ г/дм}^3$  остаточной сульфатной серы. Химический анализ показал содержание в регенерированном растворе также  $71,4 \text{ г/дм}^3$  общей серы, представленной в форме полисульфидов и тиосульфатов натрия. Также выявлено, что остаточное количество мышьяка из раствора полностью доосаждается в гипсовый кек (содержание в кеке  $0,03\% \text{ As}$ ), при этом регенерированный серощелочной раствор не содержит мышьяк.

**Заключение.** Изучены процессы осаждения мышьяка из мышьяксодержащего серощелочного раствора в арсенит-арсенатный и сульфидный кеки. Произведено сравнение двух способов по критериям извлечения мышьяка в осадок и остаточного содержания мышьяка в фильтрате. Выявлено, что осаждение мышьяка в сульфидный кек путем взаимодействия мышьяксодержащего серощелочного реагента с серной кислотой позволяет выделить более  $98\%$  мышьяка в осадок, при этом фильтрат содержит менее  $0,03 \text{ г/дм}^3$  мышьяка. Недостатком способа является получение растворов сульфата натрия, образование которых при замкнутом цикле водооборота металлургических производств нежелательно. Произведен аналитический обзор способов конверсии раствора сульфата натрия в гидроксид натрия или серощелочной реагент с тем, чтобы рециркулировать регенерированный раствор обратно в процесс серощелочного выщелачивания мышьяковых промпродуктов. Выявлена возможность регенерации серощелочного реагента путем взаимодействия водного раствора сульфата натрия, образующегося при осаждении мышьяка в сульфидный кек, с раствором полисульфидов кальция и представлены параметры ведения процесса.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 Седельникова Г. В., Курков А. В., Смирнов К. М. Автоклавное окисление упорных золотосульфидных концентратов в Российской Федерации. Теория и практика последних пяти лет // Цветные металлы. 2016. – № 8. – С. 25-32
- 2 Исабаев С. М., Кузгибекова Х. М., Зиканова Т. А., Жинова Е. В. Комплексная гидрометаллургическая переработка свинцовых мышьяксодержащих пылей медного производства // Цветные металлы. 2017. – № 8. – С. 33 – 37
- 3 Набойченко С.С., Мамяченков С.В., Карелов С.В. Мышьяк в цветной металлургии // Под. Ред. С.С. Набойченко. Екатеринбург: УрО РАН, 2004 г.– С. 240
- 4 Копылов Н.И., Каминский Ю.Д. Мышьяк / Под ред. Толстикова Г.А. – Новосибирск: Сиб. унив. изд-во, 2004 г.
- 5 Amir Mohammad Nazari, Rebecca Radzinski, Ahmad Ghahreman. Review of arsenic metallurgy: Treatment of arsenical minerals and the immobilization of arsenic // Hydrometallurgy 174. 2017. – P. 258–281
- 6 Пономарева Е.Я., Соловьева А.Д., Боброва В.В. Мышьяк в свинцово-цинковом и медном производствах // Комплексное использование минерального сырья. Вестник АН КазССР. 1978 г. – С. 66 - 71
- 7 Anderson C.G., Twidwell L.G. The alkaline sulfide hydrometallurgical separation, recovery and fixation of tin, arsenic, antimony, mercury and gold. The Southern African Institute of Mining and Metallurgy. 2008. Lead and Zinc: P. 121-132

8 C.G. Anderson. The treatment of arsenic bearing ores, concentrates and materials with alkaline sulfide hydrometallurgy // Arsenic Metallurgy Edited by R.G. Reddy and V. Ramachandran TMS (The Minerals, Metals & Materials Society). 2005. – P. 255 – 263.

9 C.G. Anderson. Alkaline sulfide leaching technology; just the facts // Hydrometallurgy. 2014. Vol. 1. – P. 77 – 88.

10 Simonton S., Spears M. (2007). Human Health Effects from Exposure to Low-Level Concentrations of Hydrogen Sulfide. Occupational Health & Safety

11 Nowak, Mariusz & Jaroszek, Hanna & Turkowska, Magdalena. (2014). Conversion of waste sodium sulfate with bipolar membrane electrodialysis. Membranes and Membrane Processes in Environmental Protection, Edition: Monographs of the Environmental Engineering Committee Polish Academy of Sciences. vol. 119. – P. 337-348.

12 Baglioni P., Chelazzi D. (2015). Nanoscience for the Conservation of Works of Art. Royal Society of Chemistry

13 Donaldson E. C., Alam W. (2008). Pore Size Effects and Wettability Alteration. Wettability: 173-238. <https://doi.org/10.1016/B978-1-933762-29-6.50010-7>.