Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Тувинский институт комплексного освоения природных ресурсов Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

Молдурушку Маргарита Очур-ооловна

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЫШЬЯКА ИЗ ОТХОДОВ АММИАЧНО-АВТОКЛАВНОГО ПЕРЕДЕЛА КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ РУД

Специальность: 05.17.01 – Технология неорганических веществ

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук
Кара-Сал Борис Комбуй-оолович

Кызыл 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 4

ГЛАВА 1 СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ МЫШЬЯКСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ: ОБРАЗОВАНИЕ, ХРАНЕНИЕ И ВЫВОД МЫШЬЯКА …….. 11

1.1 Способы удаления мышьяка из технологических процессов обогащения, металлургических переделов 11

1.2 Мышьяксодержащие отходы: типы и состояние хранения, гипергенез отвалов, вопросы экологии и загрязнения окружающей среды 19

1.3 Переработка мышьяксодержащих отходов 26

1.4 Применение мышьяка и возможность решения проблемы мышьяковых отвалов 31

Постановка цели и задач исследования 35

ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ, МЕТОДИКИ И АППАРАТУРА 37

2.1 Образование и состояние отвалов отходов комбината «Тувакобальт» 37

2.2 Объекты, методы, методики и аппаратура исследований 42

ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ ОТХОДОВ, ПОВЕДЕНИЯ МЫШЬЯКА В РАСТВОРАХ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ 49

3.1 Исследование состава отходов 49

3.2 Поведение мышьяка в растворах выщелачивания отходов 53

3.3 Растворимость цветных металлов в растворах выщелачивания 59

Выводы по главе 3 61

ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЫШЬЯКА ИЗ ОТХОДОВ..... 63

4.1 Сульфидизирующий обжиг 63

4.2 Технология извлечения мышьяка из отходов, включающая обжиг шлама с карбонатом натрия, последующее водное выщелачивание и осаждение мышьяка в форме сульфида 69

4.2.1 Исследование процесса обжига и водного выщелачивания огарка с использованием многофакторного эксперимента 70
4.2.2 Исследование процесса осаждения сульфида мышьяка из раствора 78
4.2.3 Очистка арсенатного раствора от мышьяка замораживанием 82
4.2.4 Укрупненные испытания комбинированной технологии в аппаратах установки гидрохимической переработки сырья 84
4.3 Совершенствование процессов комбинированной технологии 88
4.3.1 Исследование поведения мышьяка в процессе обжига отходов с карбонатом натрия и водного выщелачивания 88
4.3.2 Исследование технологических параметров обжига и выщелачивания при извлечении мышьяка в раствор 92
4.3.3 Исследование состава продуктов переработки отходов 111
4.3.4 Осаждение из раствора диоксида кремния, сульфида мышьяка.....114
4.3.5 Аппаратурно-технологическая схема извлечения мышьяка.....118
Выводы по главе 4.....120
ВЫВОДЫ 123
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 125
ПРИЛОЖЕНИЕ А 147
ПРИЛОЖЕНИЕ Б 148
ПРИЛОЖЕНИЕ В 149
БЛАГОДАРНОСТИ 150

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. В условиях истощения природных ресурсов к середине XX столетия цветная металлургия вынуждена включить в переработку мышьяксодержащее сырье. Добыча и переработка мышьяксодержащих руд, дальнейший их металлургический передел являются основными источниками загрязнения мышьяком окружающей среды. Значительную опасность для окружающей среды и человека представляют хвостохранилища обогатительных фабрик, отвалы металлургических и химических производств, содержащие тяжелые металлы, мышьяк и другие вредные компоненты, особенно отвалы старых закрытых производств. В настоящее время проблема защиты окружающей среды приобретает все большую остроту в связи с угрозой мышьякового загрязнения старых отвалов. В этих условиях особенного внимания заслуживает проблема утилизации и обезвреживания мышьяксодержащих отходов. При этом надо учитывать, что переработка отходов мышьяка экологически небезопасна и представляет сложную техническую проблему, которая включает либо их комплексную переработку, либо дальнейшее безопасное хранение.

Например, в настоящее время мышьяксодержащие отходы, накопленные в хвостохранилищах бывшего комбината «Тувакобальт», в условиях контакта с окружающей средой, подвергаются ветровой и водной эрозии и представляют серьезную опасность для региона. Гидроизоляция хранилищ отходов со временем может нарушиться, что чревато региональным загрязнением вод реки Элегест, впадающей в реку Енисей. Кроме этого, отвалы рассматриваются как техногенные месторождения с возможным вовлечением их в переработку, которая позволит извлечь из них ценные компоненты (Co, Ni, Cu, Ag). В связи с вышесказанным актуальным представляется удаление мышьяка из отходов аммиачно-автоклавного передела кобальтовых руд Хову-Аксынского месторождения. Это требует изучения процессов, протекающих при хранении и

переработке отходов с удалением вредного компонента из них, разработки способов вывода мышьяка из отвалов в малорастворимые формы.

Работа выполнена в рамках базовых проектов V.38.1.6 «Совершенствование химико-технологических процессов освоения минерально-сырьевых ресурсов Республики Тыва и сопредельных территорий» (2010–2012 гг.) и V.46.1.5 «Создание новых ресурсо- и энергосберегающих металлургических и химико-технологических процессов, включая углубленную переработку углеводородного и минерального сырья различных классов и техногенных отходов» (2013–2016 гг.).

Объект исследования. Мышьяксодержащие отходы аммиачно-автоклавного передела арсенидных никель-кобальтовых руд Хову-Аксынского месторождения.

Предмет исследования. Технологические процессы извлечения мышьяка из отходов аммиачно-автоклавного передела кобальтсодержащих руд.

Степень разработанности темы. Фундаментальные работы по выводу мышьяка, обезвреживанию, утилизации отходов были осуществлены во второй половине XX столетия в нашей стране в рамках всесоюзной программы МП-16-20 (МЦМ СССР). Проблеме вывода мышьяка из отходов, их утилизации и переработки посвящены работы казахстанской научной школы во главе с С. М. Исабаевым, работы российских ученых Ф. М. Лоскутова, Л. Г. Садиловой, Н. И. Копылова, Ю. Д. Каминского, С. С. Набойченко, В. Г. Петрова, А. А. Хренникова и других. Исследованиям по геохимии отходов, анализу поведения мышьяка посвящены работы С. Б. Бортниковой, О. Л. Гаськовой.

Цель работы. Разработка технологии извлечения мышьяка из отходов аммиачно-автоклавного передела арсенидных никель-кобальтовых руд Хову-Аксынского месторождения.

Задачи исследований. Для достижения поставленной цели необходимо решение следующих задач:

1. Анализ современного состояния мышьяксодержащих отходов отвалов Хову-Аксы: состава, экологических аспектов хранения, поведения мышьяка в растворах выщелачивания.

2. Изучение возможности извлечения мышьяка из отходов аммиачно-автоклавного передела кобальтсодержащих руд.

3. Разработка комбинированной технологии извлечения мышьяка из шлама отвалов Хову-Аксы, включающей следующие процессы: обжиг шихты; водное выщелачивание огарка; осаждение сульфида мышьяка из раствора.

4. Отработка технологических параметров процессов: обжига шлама с карбонатом натрия; водного выщелачивания огарка; условий раздельного получения, осаждения из раствора диоксида кремния и сульфида мышьяка.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Установлены оптимальные технологические параметры извлечения мышьяка из шлама в раствор: температура обжига 740 ºС для шихты шлам/карбонат натрия 1:1, и интервал температур 640–740 ºС для шихты шлам/карбонат натрия/уголь 1:1:0,1; продолжительность обжига 1,5 часа; температура водного выщелачивания огарка 80 ºС, соотношение Т:Ж = 1:6. В интервале температур 640–740 ºС для шихты состава шлам/карбонат натрия/уголь наблюдается наибольшее извлечение мышьяка в растворимую форму, что связано с добавкой угля в шихту, которая предотвращает образование устойчивого арсената железа (III) – скородита. Технология извлечения мышьяка в раствор при оптимальных условиях обжига и выщелачивания позволяет снизить содержание мышьяка в кеке выщелачивания до 0,3–0,5 мас. % в сравнении с исходным материалом (4,4 мас. %).

2. Установлено, что в процессе осаждения мышьяка из раствора при температуре 50 ºС и избытке сульфида натрия (60–70 % от стехиометрически необходимого количества) путем нейтрализации до pH = 3 получен сульфид мышьяка со степенью осаждения 99,5 %. Предварительное осаждение кремниевой кислоты из раствора при 60 ºС путем нейтрализации до pH 8–9 с последующим

прокаливанием позволяет получить отдельные продукты диоксида кремния и сульфида мышьяка.

3. Установлено, что степень извлечения мышьяка в раствор зависит от температуры обжига: максимальная степень извлечения мышьяка в раствор (92 %) наблюдается при температуре 740 ºС за счет того, что при этой температуре термодинамически возможно взаимодействие с карбонатом натрия арсенатов ряда $Ca_3(AsO_4)_2$ – $AlAsO_4$ – $Mg_3(AsO_4)_2$ – $Ni_3(AsO_4)_2$ – $Co_3(AsO_4)_2$ – $Fe_3(AsO_4)_2$ – $Cu_3(AsO_4)_2$ – $FeAsO_4$. При повышении температуры обжига от 800 ºС до 860 ºС степень извлечения мышьяка в раствор понижается до 62 %, что связано со смещением равновесия в направлении образования малорастворимых арсенатов и это подтверждается термодинамическими расчетными величинами возрастания их равновесных количеств.

Теоретическая значимость работы заключается в получении новых знаний о химико-технологических процессах извлечения мышьяка из отходов кобальтового производства, установлении равновесного распределения компонентов изучаемых реакционных систем в процессе обжига отходов.

Практическая значимость

1. Впервые разработана комбинированная технология извлечения мышьяка из отходов комбината «Тувакобальт» путем обжига шлама с карбонатом натрия, водного выщелачивания, осаждения сульфида мышьяка из раствора. По разработанной технологии получен патент РФ 2637870.

2. Проведение процесса обжига при 740 ºС для соотношения шлам/карбонат натрия 1:1, при 640–740 ºС для соотношения шлам/карбонат натрия/уголь 1:1:0,1, продолжительности обжига 1,5 часа и водного выщелачивания при 80 ºС, соотношении Т:Ж = 1:6 в течение 1 часа позволяет снизить содержание мышьяка в продукте выщелачивания в 7 раз по сравнению с исходным материалом. Продукт выщелачивания рекомендован в качестве вторичного сырья для извлечения металлов и получения керамических изделий.

Методология и методы исследования. Исследования выполнены с помощью комплекса физико-химических методов, включающих рентгенофлуоресцентный (анализатор АРФ-6, спектрометр S2 Ranger), рентгенофазовый (дифрактометр ARL X'TRA, XRD-6000), атомно-абсорбционный (спектрометр AAS5FL), фотометрические методы анализа, дифференциально-термический анализ (NETZSCH STA 409 PC/PG), электронную микроскопию (TM-1000 Hitachi). Для исследования и установления равновесного распределения компонентов изучаемых систем при обжиге была использована компьютерная программа HSC Chemistry 6.0.

Идея работы заключается в выводе мышьяка из отвалов комбината в наиболее приемлемый продукт – малорастворимый сульфид. В процессе извлечения мышьяка из отвалов комбинированным способом эксперименты проводили по схеме: обжиг отходов с карбонатом натрия и водное выщелачивание огарка. В твердом остатке водного выщелачивания определяли содержание мышьяка. Из арсенатного раствора осаждали диоксид кремния и сульфид мышьяка.

Положения, выносимые на защиту:

1. Положение о технологии извлечения мышьяка из отходов, включающей следующие процессы: обжиг шихты; водное выщелачивание огарка; осаждение сульфида мышьяка из раствора;

2. Положение о зависимости степени извлечения мышьяка в раствор от температуры обжига, определяющей перевод малорастворимых соединений мышьяка отходов в водорастворимую форму арсената натрия и последующие процессы водного выщелачивания огарка, осаждения сульфида мышьяка.

Степень достоверности полученных результатов исследований подтверждается использованием комплекса современных физико-химических методов исследования, успешными испытаниями в укрупненном масштабе обжига, процессов водного выщелачивания и осаждения сульфида мышьяка из раствора с использованием опытно-промышленной установки,

воспроизводимостью экспериментов и доказательством адекватности полученных математических моделей, описывающих процесс выщелачивания.

Личный вклад соискателя состоит в постановке задач и программы проведения исследования по разработке новой технологии для вывода мышьяка из шламов с переводом его в нетоксичный, товарный продукт; проведении экспериментальных работ и участии в укрупненных испытаниях; определении оптимальных технологических параметров процессов; обработке и обсуждении результатов исследований.

Реализация результатов исследования. Технология апробирована в укрупненном масштабе на опытно-промышленной установке с воспроизводимостью лабораторных результатов. Очищенный от мышьяка кек водного выщелачивания рекомендован в качестве сырья для извлечения металлов и затем для получения керамических изделий. На основе продукта выщелачивания были получены образцы керамических материалов. Результаты исследований использованы в учебном процессе по дисциплине «Технологические основы производства строительных материалов» при подготовке магистров по программе «Технология производства строительных материалов и изделий».

Разработанная технология принята в качестве основы технологического процесса извлечения мышьяка из отходов комбината «Тувакобальт» и имеет, прежде всего, экологическое значение для предотвращения последствий от загрязнения гидросферы, атмосферы и почв. Полученные результаты обладают высоким потенциалом для последующего развития и коммерциализации, значимы для социально-экономического развития региона.

Апробация работы. Основные положения работы докладывались на конференциях: Международный конгресс «Цветные металлы Сибири–2010» (Красноярск, 2010); XVI Международная научно-техническая конференция (Екатеринбург, 2011); XI Убсунурский международный симпозиум (Кызыл, 2012); научные конференции ТувИКОПР СО РАН (Кызыл 2012, 2015).

Публикации. По основным результатам проведенных исследований опубликована 21 работа, в том числе 9 статей в журналах из списка ВАК, получен 1 патент РФ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из оглавления, введения, 4 глав, выводов, списка литературы, приложений. Работа изложена на 150 страницах, содержит 34 таблиц, 48 рисунков, список литературы включает 168 наименований.

ГЛАВА 1 СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ МЫШЬЯКСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ: ОБРАЗОВАНИЕ, ХРАНЕНИЕ И ВЫВОД МЫШЬЯКА

1.1 Способы удаления мышьяка из технологических процессов обогащения, металлургических переделов

В 1960-х гг. в переработку в цветной металлургии начали вовлекаться сложные, некондиционные руды, в том числе мышьяксодержащие. Так как потребность в мышьяке в промышленности ничтожно мала и составляет всего лишь 2,0–2,5 % от добываемого сырья, остальное его количество выводится в отвалы обогатительных фабрик и металлургических производств [1]. Мышьяковые отходы, выводимые из технологических процессов при производстве цветных металлов и складируемые в отвалы, уже к концу 60-х годов XX столетия вызвали в мировом масштабе серьезную экологическую проблему для металлургической отрасли. Поэтому Министерством цветной металлургии СССР была разработана программа МП-16/20 на период 1970–1990 гг. для решения проблемы мышьяка: по выводу, обезвреживанию, утилизации. В рамках этой программы был проделан большой объем работ по выводу мышьяка из технологических процессов в отвальные малотоксичные продукты [1–25 и др.].

В статье [2] установлено, что в процессе обогащения руд цветных металлов в хвостах остается мышьяка в %: полиметаллических – 84,7, никель-кобальтовых – 98,1, медных – 59, золотосодержащих – 65. В работе [3] показано, что при переработке золотосодержащих руд, мышьяк переходит в сульфидные флотационные концентраты (35 %) и отвальные хвосты процессов обогащения или цианирования (65 %).

В работе [7] обобщены способы очистки газов, сточных вод от мышьяка при получении меди, никеля, кобальта и других цветных металлов. В работах [8–12] исследованы физико-химические процессы вывода мышьяка при производстве

меди, свинца, висмута. Большой объем работ был выполнен по выводу мышьяка из золотомышьяковых упорных и других сложных руд, концентратов по технологии окислительно-сульфидизирующего обжига [1, 13–21 и др.].

Пирометаллургические способы удаления мышьяка. Пирометаллургическим способом мышьяк отгоняется из технологического процесса в виде летучих соединений As_2O_3, As_2S_3, $AsCl_3$.

В работе [15] разработана технология сульфидизирующего обжига и показана возможность вывода мышьяка в форме малотоксичного сульфида при сульфидизирующем обжиге в голове процесса. Установлено, что при 550–600 ºС, соотношении FeAsS:S = 2:1 и продолжительности 30 мин мышьяк может быть извлечен из арсенопирита в виде сульфидов более чем на 90 %. Результаты исследований [16–18] показали возможность получения богатых по мышьяку легкоплавких сульфидных возгонов, образующихся при сульфидизирующем обжиге мышьяковистых материалов.

Сульфидизирующий обжиг был использован при разработке технологии получения кобальта и других металлов (меди, висмута, серебра, золота) из золотомышьяковых руд месторождения Саяк-4 (Казахстан) [19–21]. При 700 ºС, расходе серы 25 % или пиритного концентрата 70 %, продолжительности обжига 2 ч в нейтральной атмосфере содержание мышьяка снижается с 23 % в золото-кобальтовом концентрате до < 1 % в огарке [19]. Возгоны сульфидов мышьяка содержали 66,6 % мышьяка и 33,4 % серы.

В работе [22] показано, что более эффективна плавка предварительно обожженного медно-цинкового концентрата, при этом суммарное извлечение мышьяка при обжиге и плавке в возгоны составляет > 99,8 % против 91,1 % при плавке сырого концентрата. Сульфидный огарок получен от обжига концентрата при 973 К, продолжительности 30 мин при низком кислородном потенциале системы, расходе пирита 20 % от массы концентрата.

В цветной металлургии при переработке свинцовых концентратов, а также продуктов свинцово-цинкового и медного производств был предложен и

достаточно широко использовался процесс плавки с применением в качестве реагентов соды, сульфата натрия [1, 7, 15]. В работе [23] представлены данные по способам плавки концентратов с получением легкоплавких натриевых штейнов, которые были предложены и осуществлены И. Р. Полывянным посредством плавки с сульфатом натрия и восстановителем при 1000–1500 ºС в электропечи.

Авторами [24] разработан вакуум-термический способ предварительного выделения мышьяка из золотосодержащих руд и концентратов. При 700–720 ºС и остаточном давлении 4,0–5,3 кПа огарки содержали 0,2 % мышьяка. В работе [25] показано, что высокая степень отгонки мышьяка (99 %) из гравитационного концентрата достигается при 600–650 ºС, Р = 1,33–6,67 кПа в течение 15–30 мин. Огарки содержат 0,2 % мышьяка.

Авторами [26–27] показана перспективность применения водяного пара или паровоздушной смеси в процессах окислительного обжига мышьяковистых продуктов. В работе [28] установлено, что процесс деарсенизации золотомышьяковистых концентратов с получением возгонов тетрасульфида мышьяка протекает в интервале температур 500–700 ºС.

Авторами [29] использован диссоциирующий обжиг руд (в инертной среде), который позволяет отогнать мышьяк в виде сульфида с некоторым количеством элементной серы. Достичь остаточного содержания мышьяка в огарке менее 0,3 % удается при 650–750 ºС и времени пребывания брикетов в зоне рабочих температур 2–4 часа. Степень деарсенизации концентрата составляет 92 %. В работе [30] установлено, что взаимодействие моноарсенида кобальта с элементной серой происходит в интервале температур 570–880 ºС.

Результаты работы [31] показали, что сульфидизирующий обжиг концентратов комбината «Тувакобальт» необходимо вести при повышенной температуре (> 950 ºС). Концентрация мышьяка снижается с 4,24 % в исходном материале до 1,0–1,5 % в огарке.

В работе [32] показана возможность глубокого удаления мышьяка из кобальтового концентрата комбината «Тувакобальт» при низкотемпературном

(600–650 ºС) его обжиге, соотношении сода/концентрат, равным 1, времени 3,5 ч. Кек после выщелачивания содержит < 0,1 % As и повышенные концентрации металлов.

Гидрометаллургические способы. Очистка от мышьяка промышленных растворов, сточных вод является основным процессом выведения мышьяка из гидрометаллургического производства цветных металлов. Из растворов мышьяк удаляют фосфатным, пиролюзитным, экстракционным, сорбционным способами, осаждением в виде арсенатов кальция, железа и т.д. Работы в этом направлении были обобщены в монографии [7]. Эффективность передела обеспечивается лишь при достижении наименьшей остаточной концентрации ионов мышьяка в сбросных водах, отвечающей санитарным нормам (0,05 мг/л).

Осаждение мышьяка в форме соединений с железом, кальцием и другими металлами. При гидрометаллургическом переделе мышьяк в основном выводился в виде арсената кальция, но недостаток этой технологии – загрязнение мышьяком окружающей среды. В монографии [7] рассмотрено, что при гидрометаллургическом переделе арсенидных никель-кобальтовых руд месторождения Хову-Аксы был применен способ осаждения мышьяка из растворов в виде арсенатов магния. В работе [1] отмечено, что более устойчивыми осадками являются арсенаты марганца, алюминия, титана, сульфиды мышьяка, арсенат-фосфат кальция. В способах [33–34] мышьяк переводится в отвалы в форме арсената железа.

Для удаления мышьяка из растворов процесс соосаждения с Fe (III) службой охраны окружающей среды США был определен как наилучшая доступная технология [35]. Подчеркивается важность молярного соотношения Fe/As, начальной концентрации мышьяка, валентности мышьяка, скорости перемешивания системы и возможных модификаций структуры ферригидрита на эффективность удаления мышьяка.

Данные для поверхностного осаждения арсената железа на синтетический ферригидрит в кислой среде (pH 3–5) были получены при следующих условиях:

плотности сорбции As/Fe ~ 0,125–0,49 и равновесной концентрации мышьяка < 0,02–440 мг/л [36]. При pH 8 арсенат сорбировался на ферригидрит преимущественно посредством поверхностной адсорбции.

Авторы [37] считают, что процесс очистки соосаждением железа, считающийся новейшей технологией (используемой в промышленности в настоящее время), производит большое количество вторичных отходов низкой стабильности, что приводит в конечном итоге к обратной реализации мышьяка посредством естественных процессов окисления.

В работе [38] мышьяк выводится из раствора в виде арсената кальция, недостаток технологии – высокая растворимость. Авторами [39] предложен способ выделения мышьяка из растворов в виде арсената титана. Степень очистки растворов от мышьяка составила 97 %. Недостатком способа [40] является отделение части мышьяка в виде ядовитого газообразного арсина. Способ [41] эффективен при удалении исходных концентраций мышьяка 15–100 мг/л до уровня ниже ПДК.

Фосфатный метод. Авторы [42] предлагают для глубокой очистки сточных вод с концентрацией мышьяка до 100 мг/л метод, основанный на захвате мышьяка осадком фосфата кальция, из которого мышьяк практически не вымывается.

В работе [43] для стабилизации отходов исследовано выделение мышьяка из раствора через образование твердого раствора фосфат/арсенат (фосфомиметита), при этом концентрация мышьяка снижается до < 0,2 мкг/л.

В университете (штат Монтана) и компанией MSE-Technology Applications было исследовано удаление растворенного мышьяка из сточных вод методом осаждения известняком/фосфатом, который потенциально способен удалить растворенный мышьяк до < 50 мг/л [44].

По способу [45] после обработки щелочных растворов фосфогипсом 400 % от стехиометрии из расчета образования арсената кальция, концентрация As снижается с 8,64 г/л до 0,148 г/л, а степень очистки раствора от мышьяка 98,3 %.

Осаждение сульфидов мышьяка. В работе [46] изучен химизм процесса образования сульфидов мышьяка в системе $NaHS–HAsO_2–H_3AsO_3–H_2SO_4–H_2O$. Изменение энергии Гиббса ΔG^o реакций взаимодействия сульфидсодержащего реагента с мышьяком или серной кислотой

$$6NaHS + 3H_2SO_4 + 4H_3AsO_3 = 2As_2S_3 + 3Na_2SO_4 + 12H_2O \quad (1)$$

$$2NaHS + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2S_{(г)} \quad (2)$$

при стандартных условиях свидетельствует в пользу протекания первой, как наиболее вероятной. Химизм процесса будет определяться реакцией (1) и, следовательно, осаждение мышьяка из сернокислых растворов будет происходить без выделения сероводорода. В дальнейшем за счет снижения концентрации мышьяка в растворе химизм процесса будет определяться не реакцией (1), а реакцией (2) и сульфидсодержащий реагент будет расходоваться на образование сероводорода.

В работе [47] исследован сульфидный способ очистки сернокислых цинковых растворов от мышьяка при переработке пылей Медногорского медно-серного комбината. При расходе сульфида натрия 120 % от СНК степень осаждения мышьяка составила около 99 %. Сульфидный кек содержал 25–26 % мышьяка, 7–8 % цинка, 1,5 % меди.

В работе [48] установлены следующие, оптимальные условия осаждения сульфида мышьяка; соотношение по массе As (V): H_2SO_4 в исходном растворе 1:4, расход сульфида натрия 2,7–3,1 г на 1 г As (V). При обработке 1 л реэкстракта получено 80–100 г влажного осадка. После сушки при остаточной влажности 4,5–5 % его масса составила 20–28 г при содержании 37–38 % мышьяка.

Автором [49] определен высокоэффективный поглотитель сероводорода – 5 % раствор NaOH. В работе [50] установлено, что скорость осаждения мышьяка возрастает прямо пропорционально увеличению концентрации серной кислоты, но после определенного значения (0,1 моль) изменяется незначительно. Равновесная концентрация сероводорода ниже его растворимости, поэтому выделения его в атмосферу не наблюдается. Способ [51] позволяет исключить

выбросы сероводорода. Окончание процесса определяют по исчезновению мышьяка из очищаемого раствора (~30 мин). Концентрация мышьяка снижается от 0,52–1,47 г/л в исходном растворе до $< 10^{-4}$ г/л в очищенном растворе.

По способу [52] в исходный раствор (1,8 г/л As) предварительно вводят пульпу или маточный раствор при объемном соотношении 1:(0,6–1), полученный после отделения осадка трисульфида мышьяка с последующим введением сульфидного реагента. Продолжительность 25–60 мин. Концентрация мышьяка 0,029 г/л. Масса сухого продукта 1,7–2,65 г, содержание As в нем 53,47 %. Степень извлечения мышьяка 98,4 %.

Автором [53] исследован способ выделения сульфида мышьяка из реакционных масс при их обработке 15 %-ным раствором сульфида натрия и HCl 36 %-ным. Показано, что реакцию осаждения мышьяка из таких растворов можно проводить при обычных условиях, при незначительном избытке (1,1 от СНК) реагентов. Описана схема переработки сульфида мышьяка в стеклообразные блоки.

Сущность технологии [54] заключается в осаждении основного количества мышьяка в виде сульфидов, направляемых на утилизацию, и доочистке раствора по пиролюзитной технологии. При соблюдении отношения $[H_2SO_4]:[As] \geq 1,8$ выделение сероводорода наблюдается лишь при концентрации в растворе 20 мг/л. Концентрация мышьяка в фильтрате после доочистки не превышает ПДК.

В работе [55] рассмотрена схема сульфидно-купоросного способа осаждения мышьяка с помощью смеси железного купороса и моносульфида железа при снижении pH пульпы до 6,7–7,2. Содержание мышьяка в жидкой фазе хвостовой пульпы после очистки находится на уровне санитарных норм. Работа [56] также посвящена сульфидно-купоросному способу вывода мышьяка.

Сорбция и экстракция. В работе [57] получен селективный к мышьяку неорганический сорбент СМ-1 методом замораживания из красного шлама (до 50 % железа, 20 % алюминия, 5 % титана) – отхода глиноземного производства. Сорбент СМ-1 используется для доочистки сточных вод, содержащих менее

100 мг/л мышьяка, при pH очищенной воды 3–8. Авторами [58] изучены основные условия сорбции мышьяка акаганеитом, полученного из растворов хлорида железа (III) и карбоната аммония.

Авторами [59] предложен способ очистки сточных вод от мышьяка путем сорбции на органоминеральном сорбенте на основе гидроксида железа. Концентрация мышьяка после очистки снижается до уровней ПДК. Авторами [60] предложен способ очистки кислых растворов от мышьяка титансодержащим сорбентом. Остаточная концентрация мышьяка в очищенном растворе составила 23,9 мг/л (степень очистки 99,3 %). Способ [61] включает сорбцию мышьяка (V) на полиамфолите АНКБ-2 в железной форме, последующую его регенерацию раствором щелочи. Выделение мышьяка 99,2 %.

В работах [62–63] приведен обзор методов удаления мышьяка из растворов адсорбцией, соосаждением. В работе [64] продемонстрирована микробная очистка As для промышленных и подземных вод. В работе [65] показано, что As (III) адсорбируется плохо, в то время как As (V) успешно аккумулировался в смолу. Процесс адсорбции проводили при pH = 9 в течение 30 мин. Эффективность удаления As (V) 99,2 %. В работе [66] исследован механизм и режим поглощения As в присутствии карбоната и фосфата из растворов неорганического состава. Эффективность удаления мышьяка происходит при pH 5,5–6,5 в течение 24 часов. Авторами [67] синтезирован новый адсорбент для удаления мышьяка.

Слой пористого кремния, функционализированный тиолом, оценивался для возможного применения его в адсорбции As (III) [68]. В работе [69] установлено, что лигнит является наиболее эффективным адсорбентом As (V), затем бентонит, сланцы, железный песок.

Авторами [70] предложен экстракционный способ извлечения мышьяка из кислых растворов. Способ [71] извлечения осмия и мышьяка из промывной серной кислоты при одновременном экстракционном извлечении рения третичными аминами позволяет повысить степень извлечения ценных компонентов и очистить промывную серную кислоту от мышьяка. Достоинством

способа [72] является увеличение степени извлечения мышьяка (92,6 %) в органическую фазу по сравнению с прототипом (67,8 %).

1.2 Мышьяксодержащие отходы: типы и состояние хранения, гипергенез отвалов, вопросы экологии и загрязнения окружающей среды

В Концепции экологической безопасности Российской Федерации в качестве долгосрочных целей намечены мероприятия по управлению опасными отходами, которые включают в себя: мониторинг опасных отходов; разработка технологий и методов обезвреживания и использования отходов в качестве производственного сырья; изучение воздействия опасных химических веществ, содержащихся в отходах, на окружающую среду и здоровье человека [53].

Основными принципами государственной политики Российской Федерации в области обращения с отходами являются: охрана здоровья человека, поддержание или восстановление благоприятного состояния окружающей природной среды и сохранения биологического разнообразия; научно обоснованное сочетание экологических и экономических интересов общества в целях обеспечения устойчивого развития общества; комплексная переработка сырьевых ресурсов в целях уменьшения количества отходов.

В зависимости от токсичности промышленные отходы подразделяются на четыре класса [73], которые определяют по расчету индекса токсичности по формулам:

$$K_i = (ПДК)_i/(S+C_в)_i, \quad (3)$$

$$K_i=(ЛД_{50})_i/(S+0,1F+C_в)_i, \quad (4)$$

где ПДК – предельно-допустимая концентрация токсичного компонента, содержащегося в отходе, почве, мг/кг; $ЛД_{50}$ – летальная доза, вызывающая гибель 50 % подопытных животных, мг/кг; S – коэффициент, получаемый делением величины водной растворимости компонента (г/100г H_2O при 25 ºС) на 100; $C_в$ –

содержание токсичного элемента в общей массе отходов, т/т; F – коэффициент летучести компонента; i – обозначение токсичного компонента.

В работе [73] приведена классификационная таблица токсичности промышленных отходов. Были предложены предельные значения $К_i$ по классам токсичности и установить верхний предел значений $К_i$ для IV класса токсичности, а для отходов со значениями, превышающими эти границы, ввести понятие нетоксичных промышленных отходов. Так, в работе [74] отмечено, что старые отвалы комбината «Тувакобальт» имеют высокую растворимость в водных средах, что в десятки и сотни раз превышают ПДК по мышьяку. При формальном же расчете по формуле (3) они относятся к IV малоопасному классу [1].

В результате обогащения руд тяжелых цветных металлов и золота в отвалы выводится нерудная составляющая, оксидные и сульфидные формы железа. При переработке мышьяксодержащих руд в отвалы выводится и мышьяк. При этом в отвалах и хвостохранилищах складируются отходы различного вещественного состава. В зависимости от технологий обогатительного, гидрометаллургических переделов формируются и способы складирования отвалов в виде пульп, кеков, шламов и растворов с образованием техногенных озер, а также насыпных отвалов. При длительном открытом хранении содержимое отвалов подвергается атмосферному воздействию, вымыванию и выветриванию, что приводит к загрязнению окружающей среды.

В металлургической практике вывод мышьяка из процесса в большинстве случаев завершается переводом его в виде арсената кальция. В работе [43] американских ученых приводятся выводы о нестабильности осадков арсената кальция при длительном хранении в стандартных хранилищах.

В монографии [75] на примере хвостохранилищ разного минерального состава (с высоким содержанием сульфидов – Джидинское, Берикульское, Карабашское; с высоким содержанием карбонатов – Талмовские пески, Хову-Аксынские; силикатов – Комсомольское) рассмотрены закономерности поведения тяжелых металлов. В сульфидсодержащих отходах при хранении происходит их

окисление с образованием серной кислоты, сульфатов тяжелых металлов. При этом концентрации металлов и мышьяка настолько высоки, что их можно рассматривать в качестве макрокомпонентов. Установлено, что концентрация металлов в поровых водах различных хранилищ возрастает с увеличением кислотности среды. Наличие литологических и формирование геохимических барьеров внутри тела отвалов является сдерживающим фактором процесса изменения вещества, миграции токсичных компонентов в окружающую среду.

Антропогенное вмешательство в природное равновесие кругооборота мышьяка с созданием массивов мышьяковых отвалов приводит к локальным загрязнениям в регионах с тяжелыми экологическими последствиями. В работе [76] отмечено, что происходит интенсивная миграция мышьяка из отвалов. Любые охранные полумеры способны только замедлить процесс миграции мышьяка, но не устраняет проблему. Природному состоянию равновесного баланса мышьяка отвечают безотвальные технологии при использовании мышьяка в хозяйственной деятельности человека.

С 1970 г. наблюдается повышение интереса к экологическим проблемам мышьяка. Токсичность соединений мышьяка является их наиболее известным свойством. Для них характерна многогранность токсических проявлений — действие на центральную и периферическую нервные системы, кардиотоксические свойства, поражения периферических сосудов, печени, верхних дыхательных путей, кожи, желудочно-кишечного тракта, влияние на кроветворную систему, хромосомы. Интенсивному воздействию неорганических соединений мышьяка подвергаются люди, работающие в промышленности, или проживающие в районах с высоким содержанием мышьяка в питьевой воде. Эндемический арсеноз – заболевание, обусловленное избыточным попаданием в организм неорганических форм мышьяка с питьевой водой (0,5–6 мг/л) и с пищей. В связи с токсичностью соединений мышьяка существуют нормы и стандарты на предельно допустимую концентрацию (ПДК) мышьяка в питьевой воде 0,05 мг/л, в атмосферном воздухе 0,003 мг/м^3, в почве 2 мг/кг.

Для предохранения работающих от отравлений соединениями мышьяка необходимо соблюдение следующих мер: обеспечение максимальной герметизации оборудования, установление в производственных помещениях мощной вытяжной вентиляции и местных отсосов, обеспечение индивидуальными средствами защиты. Побелка стен, регулярная уборка помещения, соблюдение правил техники безопасности предохраняют работающих от отравлений мышьяком. Мышьяк образует с молочным казеином нерастворимые соединения, которые не всасываются в кровь, что позволило использовать молоко в качестве противоядия при мышьяковых отравлениях.

В работе [1] обращается внимание на отсутствие такого свойства как кумулятивность As и его соединений. В отличие от соединений тяжелых металлов (Hg, Cd, Pb), способных аккумулироваться в живых организмах, мышьяксодержащие вещества не накапливаются в тканях. Мышьяк в ряду индексов опасности токсичных элементов занимает одно из последних мест после Hg, Cd, Cu, Pb, Zn, Se.

Автором [77] всесторонне рассмотрена проблема роли соединений мышьяка в биологических и экологических процессах, пути их детоксикации, токсичность, влияние мышьяка на живые организмы, миграция и круговорот его в экосистемах, природе. Мышьяк встречается во всех субстратах окружающей среды: в земной коре (1,5–2 мг/кг), почвах (3,6 мг/кг), растениях (0,01–5 мг/кг), горных породах, минеральных источниках, атмосфере. Обращается внимание на терапевтический и бальнеологический эффекты мышьяковых минеральных вод, содержащих в основном неорганические соединения мышьяка. В области современного вулканизма (Колорадо, Мексика, Италия, Япония) среднее содержание As в почвах составляет 20 мг/кг. Содержание As в растениях, произрастающих на загрязненных почвах, составляет от 100 до 600 мг/кг.

Загрязнение мышьяком почвы и воды является серьезной экологической проблемой. Высвобождение мышьяка в почвенный раствор как биодоступной формы контролируется его механизмом фиксации [78]. Мышьяк сохраняется в

почве путем адсорбции на поверхности оксидов и гидроксидов Fe и Al. Силикатные глины (каолинит, монтмориллонит и иллит) абсорбируют As соосаждением с силикатами. Кальциты в почве адсорбировали As осаждением. Доминирующий механизм фиксации мышьяка может быть обусловлен хорошо кристаллизованным гетитом.

Очистка подземных вод от мышьяка с концентрацией 38 мг/л, с pH = 1 не была полностью эффективной из-за использованного в качестве нейтрализатора бикарбоната $CaCO_3$, который конкурировал с мышьяком за центры адсорбции на ферригидрит [79].

В работе [80] исследовано поведение адсорбированного и соосажденного мышьяка в ярозите, швертманните, ферригидрите и гетите в морской воде (вторичные минералы прибрежных отходов). Выявлена большая способность к удерживанию у образцов с соосажденным мышьяком по сравнению с адсорбированным As. Хорошие результаты в удерживании мышьяка были у ферригидрита и швертманнита. Авторами [81] представлен обзор и идентификация вторичных минералов мышьяка в почве, донных осадках, горной карьере, отвалах, хвостах. В работах [82–84] установлено, что соединения мышьяка (V) и железа (III) с кальцием образуются с течением времени в системах с осажденной известью для удаления мышьяка или в поровых водах, насыщенных гипсом. Показано, что наличие гипса, образованного с железосодержащим арсенатом, способствует поддержанию длительной устойчивости твердых осадков. Авторы [83–84] предположили, что минерал юконит $[Ca_2Fe_3(AsO_4)_4(OH) \cdot 12H_2O]$ образуется из слабо кристаллического скородита с течением времени, особенно при $pH \geq 7$. Симплезит также может сдерживать растворимость As (V) в щелочных условиях [85].

В работе [86] исследовано содержание мышьяка в техногенных почвах. Разложение проб кислотами не позволяет полностью перевести мышьяк в раствор. Доказано, что сплавление с NaOH обеспечивает полноту разложения пробы. В работе [87] Шерловогорский рудный район выделен как мышьяковая

биогеохимическая провинция. Авторами [88] изучена трансформация мышьяка в затопленной части хвостохранилища золотообогатительного комбината, в которой важная роль принадлежит биохимическому метилированию.

В работе [89] приводятся данные по заражению почв мышьяком территории промплощадки бывшего Ангарского металлургического завода в радиусе 300 м с максимальным содержанием мышьяка 250 ПДК. Установлено, что вследствие ветровой дефляции происходит унос мелкозернистых фракций огарков (1 мм) на жилые территории в радиусе 10 км.

В работе [90] выявлены закономерности перехода в раствор мышьяка и сурьмы в условиях Комсомольского хвостохранилища, в котором складированы мышьяксодержащие отходы цианидного передела золото-арсенопирит-кварцевых руд. Ниже детритового горизонта As и Sb мигрируют очень незначительно. В щелочных условиях As устойчив в растворе. В результате нейтрализации железным купоросом на очистной станции содержание мышьяка снижается на 60 %. В отстойнике As на 83 % связывается во взвеси с гидроксидами железа, и концентрация его в растворе снижается с 60 мкг/л до 10 мкг/л – количество, не представляющее опасности для окружающей среды.

В работе [91] изучено влияние содержания кальция на процесс вымывания водой ионов мышьяка и тяжелых металлов из сульфидных хвостов. В нейтральной среде наблюдается минимальная концентрация мышьяка, что объясняется выделением его из раствора в виде труднорастворимых арсенатов железа, меди, цинка, а также соосаждением с гидроксидами этих металлов.

В работе [92] установлено, что при длительном воздействии атмосферных осадков и паводковых вод в огарках, содержащих до 18 % серы, окисляются сульфиды с образованием серной кислоты, которая задает pH = 2,8.

В работе [93] установлена высокая растворимость в воде мышьяка из кобальто-мышьяковых руд месторождения Хову-Аксы и продуктов их переработки. При 20 ºС, Т:Ж = 1:10, навеске проб 100 г наибольшая концентрация мышьяка в растворе (4 г/л) отмечена в растворах при

выщелачивании минералов (эритрин) с высокой степенью окисленности. Концентрация мышьяка в растворе при выщелачивании составило, г/л: шмальтин-хлоантина 1; рядовой руды 1,4; бедной руды 0,8; хвостов 0,3; арсената кальция 0,1. Установлено, что растворимость мышьяка в воде резко снижается (в 200–500 раз) при добавке к рудам и хвостам извести в количестве не менее 5 % от их веса. В талых водах, стекающих с отвалов пустой породы содержащей до 2 % мышьяка, найдено 0,7 мг/л. В рудничных водах обнаружено 0,7–10 мг/л мышьяка.

В работе [94] показано, что Хову-Аксынское месторождение арсенидных кобальтовых руд и отходы производства могут быть потенциальными источниками загрязнения окружающей среды. Отмечено, что концентрация мышьяка в постепенно усыхающей водной части хвостохранилища №5 достигала 29,5 мг/л, что значительно превышает ПДК. Гидробиологическими наблюдениями установлена полная безжизненность этой среды обитания.

Авторами [95] установлена высокая степень загрязненности почв мышьяком, прилегающих к хвостохранилищам и совпадающим с направлением «розы ветров». Основной очаг загрязнения охватывает территорию площадью 2 км^2, где содержание мышьяка в почве составило от 29 до 40 ПДК. Комплексное полевое опробование хвостохранилищ комбината «Тувакобальт» [74] показало, что образовавшиеся в результате длительного хранения хвостов поровые воды характеризуются как магнезиально-кальциевый с повышенной концентрацией NH_4^+, нитрат-гидрокарбонат-сульфатный тип с варьирующими концентрациями хлоридов. Их минерализация составляет 8–14 г/л. Для поровых вод хранилищ характерна слабощелочная среда. В работе [96] на примере разновозрастных Хову-Аксынских хранилищ прослежено изменение вещества: появление вторичных ассоциаций и установление новых корреляционных связей. При сравнении количеств вынесенных металлов водными и ветровыми потоками отмечено, что эоловый вынос вещества за время эксплуатации хвостохранилища является доминирующим механизмом поступления металлов в окружающую среду. Содержание мышьяка и металлов в почве снижается до фонового уровня на

удалении 5–10 км от Хову-Аксынских карт в направлении преобладающего направления ветра.

Авторами [75] делается вывод, что с возрастом хранилищ от карты 5 (наиболее молодой) к старой траншее (первой по времени складирования) идет увеличение концентраций Zn, Cu, As и их подвижности.

1.3 Переработка мышьяксодержащих отходов

Продукты очистки от мышьяка промышленных газов (пыли, возгоны) и сточных вод (кеки, осадки) помимо мышьяка содержат значительные количества других ценных металлов. Утилизация этих продуктов представляет сложную техническую проблему и включает либо их комплексную переработку, либо безопасное хранение.

В монографиях [1, 7, 76] обобщен материал по решению практических задач переработки мышьяксодержащего сырья. Многообразие методов переработки мышьяксодержащих пылей, возгонов, шламов металлургического производства условно можно подразделить на гидро-, пирометаллургические и комбинированные.

Гидрометаллургический способ – выщелачивание растворимых соединений мышьяка в воде или щелочи. Для извлечения мышьяка из пылей и возгонов предложено большое число растворителей: серная, соляная и азотная кислоты, растворы карбонатов натрия и аммония, едкого натра, сернистого натрия [7]. Наиболее распространенным способом извлечения мышьяка из кеков является схема щелочного выщелачивания. Так, например, селективное извлечение мышьяка в щелочной раствор может быть осуществлено при выщелачивании пылей при оптимальных условиях: концентрация гидроксида натрия 90–100 г/дм^3, Ж:Т = 3:1, 50–75 ºС [7].

При обработке конвертерных пылей растворами сульфида натрия (80 г/дм^3 Na_2S, 90 ºС, Т:Ж = 1:6) через 1 час в раствор извлекали 92,9 % мышьяка

в виде тиосоли. При переработке кеков цинкового производства применяют выщелачивание в растворе 120–300 г/дм^3 H_2SO_4 при 70–95 ºС.

В работе [97] отмечена, что проблема утилизации и переработки промышленных отходов представляет собой одной из главных концептуальных проблем экологической безопасности Республики Казахстан. Отходы производства рассматриваются не только как опасный источник загрязнения окружающей среды, но и как стратегическое сырье дополнительного получения металлов. После извлечения ценных металлов деметаллизированная часть может быть использована для производства стройматериалов. В пользу переработки твердых отходов можно привести и отсутствие специальных затрат на добычу и транспортировку.

Работы Исабаева С. М. с сотрудниками посвящены переводу мышьяка промпродуктов, пылей, кеков, шламов в сульфид [98–107]. Так, например, в статье [98] предложена переработка медно-мышьяковистого шлама путем обжига в присутствии сульфидизатора – пирита в нейтральной атмосфере, при которой As удаляется в нетоксичной сульфидной форме. Исходный шлам содержал 50 % Cu, 20 % As. Оптимальные условия обжига, при которых достигалась наиболее высокая степень отгонки (97 %) мышьяка: расход пирита 20–40 % от веса шлама, 700 ºС, продолжительность 60 мин. Огарок состава Cu (40 %), Fe (28,7 %), S (30,6 %), As (0,5 %) используется для извлечения ценных компонентов.

По способу [99] конверторную пыль свинцового производства, содержащую 17,8 % As, и серу (расход 27 % от веса пыли) предварительно выдерживают в трубчатой электропечи при 325 ºС в течение 60 мин, а затем подвергают обжигу при 700–800 ºС в течение 30 мин в нейтральной атмосфере для отгонки сульфида мышьяка. Степень извлечения мышьяка составляет 98 %. Преимуществом изобретения является извлечение мышьяка в нетоксичной сульфидной форме и получение качественного огарка.

По способу [100] пыль, содержащую 5,63 % As, предварительно сульфидируют серой при 325–350 ºС в течение 120 мин. Полученный продукт

сульфидирования используют для выщелачивания из него мышьяка раствором сульфида натрия при Ж:Т = 3:1, 80 ºС, Na_2S:As = (3,4–3,5):1 в течение 120 мин. Извлечение мышьяка в раствор составляет 98,6 %. Из раствора мышьяк осаждается в виде сульфидов серной кислотой при pH = 2.

Способ [102] заключается в щелочном выщелачивании медно-мышьяковистого шлама при 70 ºС в течение 1 часа при Ж:Т = 4:1 и весовом соотношении NaOH:As = 1,6:1. С целью повышения степени извлечения мышьяка до 96,8 % перед выщелачиванием шлам обрабатывают серой при 150 ºС в течение 60 мин. Расход серы 40 % от веса шлама. Мышьяк из раствора осаждают путем нейтрализации раствором серной кислоты до pH 2–3 в виде сульфида, содержащего 67–69 % мышьяка. Степень осаждения мышьяка составляет 98,7 %.

Способ [103] включает обжиг шпейзы и водное выщелачивание спека. Обжиг шпейзы осуществляют в присутствии серы и сульфида натрия при их весовом соотношении 1:(0,8–1):(0,3–0,6), при 150–200 ºС в течение 1–1,5 ч, а выщелачивание спека ведут при 60–70 ºС и Ж:Т = (5:1)–(3:1) с последующим осаждением мышьяка из раствора в виде сульфида. Степень извлечения мышьяка в раствор при 70 ºС, Ж:Т = 5:1, 1 час составила 97,1 %. Осадок сульфида мышьяка содержит 57–69 % мышьяка. Степень осаждения мышьяка 98,7 %.

Согласно способу [104] шликеры предварительно обжигают в нейтральной атмосфере в присутствии сульфида натрия, взятого в отношении к мышьяку 1,2:1 при 400–600 ºС в течение 45–90 мин, а затем выщелачивают водой при 60–90 ºС и Ж:Т = (3–5):1 с последующим выделением мышьяка из раствора в виде сульфида. Степень извлечения мышьяка в раствор составляет 97,6 %. Мышьяк осаждают из раствора в виде сульфида путем нейтрализации серной кислотой до pH 2–3. Степень осаждения мышьяка из раствора 98,2 %. Преимуществом способа [105] является утилизация мышьяковистых сульфидных отходов, т.е. получение мышьяковой кислоты – основного компонента в производстве антисептиков для пропитки древесины.

В продолжение работ казахстанской школы в материалах доклада [108] рассмотрен способ решения проблемы мышьяковых отвалов золотоизвлекательной фабрики. Способ заключается в выводе мышьяка в голове процесса сульфидизирующим или окислительно-сульфидизирующим обжигом с получением возгонов полисульфида мышьяка и огарка, не содержащего мышьяка. В работе [109] также рассмотрен способ извлечения мышьяка из металлургических отходов в виде сульфида мышьяка.

В работе [110] сульфидирование арсенат-кальциевых кеков проводилось при 973 К, в токе смеси азота с воздухом, расходе пирита 20 % избытка от теоретически необходимого, продолжительности 60 мин. Степень возгонки мышьяка в сульфидной форме 85 %. Остаточное содержание мышьяка в огарках не превышал 1,0–1,1 % при исходном содержании в кеке 10,8 %.

Авторами [111] разработана технология вакуумной переработки шпейз: при добавке элементной серы (100 % от массы шпейзы) при температуре 800 ºС и остаточном давлении 13–15 Па мышьяк отгоняется полностью. В работе [112] возгонка мышьяка из арсенидов кобальта в вакууме осуществлена в присутствии паров серы или в смеси с пиритом при 800–900 ºС и давлении 1,33–0,13 кПа в течение 30 минут.

Автором [89] предложена технология переработки отвалов с извлечением золота, серебра и экобетонирования продуктов переработки. В качестве пылеподавляющего агента предложен 1 % коллоидный раствор шлам–лигнина – отхода целлюлозно-бумажного производства.

Одним из важных направлений решения проблемы мышьяка остается консервация (стабилизация) мышьяксодержащих отходов, обеспечивающая их изоляцию от окружающей среды. Для этого были предложены различные противофильтрационные экраны, обеспечивающие гидроизоляцию хранилищ: глиняные уплотнения, пленочные и вяжущие материалы (битумные составы, бетон, и др.), от ветровой эрозии – различные травянистые покрытия [1]. Наиболее приемлемыми материалами для оболочек отвалов являются бетонные,

грунтово-глиняные покрытия. Предлагаются введение отходов в бетон, ввод скородита в твердеющие закладочные смеси на основе цемента.

В работе [113] смесь мышьяковистых отходов с обожженной известью в мольном отношении As_2O_3:CaO = 1:4 прессуют (1–2 т/см^2) с последующей термообработкой в 2 стадии, первую из которых осуществляют при 550–600 ºС в течение 0,5–1 час, вторую – при 800–900 ºС в течение 2–3 часов с образованием конечного продукта – труднорастворимого в воде четырехкальциевого арсената $Ca_4As_2O_9$. Двухстадийный обжиг брикетов проводится в атмосфере воздуха. Определение мышьяка в продукте показал, что связывание происходит на 80 %. После выдержки продукта обжига в воде около месяца раствор над твердой фазой содержит всего 0,04 мг/л мышьяка. В работе [114] подтверждается, что мышьяк может быть полностью задержан в твердых отходах путем известкового обжига (сегрегации).

Авторами [115] разработана технология получения малотоксичного железомышьякового сплава электроплавкой из мышьяксодержащих отходов свинцового производства. Основная цель работы [116] заключается в переводе соединений мышьяка в шпейзу. Шпейза состоит из серии изоморфных соединений и соответствует общей формуле Fe_xAs_y. При хранении шпейзы в открытых отвалах, концентрация мышьяка в воде не превышает ПДК.

В статье [23] представлены данные по технологиям переработки мышьяксодержащих продуктов: способ плавки медных шликеров в смеси с содой в отражательной печи, при этом Pb до 90 % переходил в металлическую фазу, а As концентрировался в содовых шлаках; электроплавка пылей с сульфатом натрия и восстановителем, водное растворение продуктов плавки, при котором As переходит в раствор, из которого извлекается изоморфным соосаждением арсената и фосфата натрия.

Из работы [117] известно, что еще в начале XX столетия в цветной металлургии использовался способ спекания шпейзы с содой.

Авторами [118] разработана комплексная технология переработки медно-свинцовой шпейзы с предварительным удалением мышьяка путем содового спекания, водного выщелачивания и осаждения мышьяка в виде арсената кальция. Обжиг шпейзы проводят при 650 ºС в течение 4 часов, при весовом соотношении шпейзы к соде 1:1. При выщелачивании спека водой при 70 ºС в течение 30 мин, Ж:Т = 5:1 извлечение мышьяка в раствор 97,8 %. В остатке после выщелачивания содержание мышьяка не превышал 0,7 %. При расходе CaO 1,9 г на 1 г As, при 70–80 ºС в течение 1,5 часа концентрация мышьяка в растворе снижается с 23,2 г/л до 0,1 г/л (99,6 %). При этом получается кондиционный арсенат кальция по содержанию мышьяка (24,3–27,2 %).

В работах [119–120] исследована возможность использования обжига в смеси с содой для удаления мышьяка из отвальных шламов комбината «Тувакобальт». В работе [120] установлено, что основными факторами, определяющими перевод мышьяка шламов в растворимую форму, являются температура и соотношение в шихте шлама к соде. Так, при 600–650 ºС и изменении соотношения шлам/сода, последовательно равными 4/1; 2/1 и 1/1, содержание мышьяка в кеке выщелачивания достигает соответственно 3,75; 2,10 и 1,35 %. При повышении температуры от 650 ºС до 800 ºС и 900 ºС содержание мышьяка в кеке выщелачивания снижается соответственно до 0,95 и 0,80 %, а при добавлении в исходную шихту угля – до 0,71 %. При 800–850 ºС содержание мышьяка в кеке выщелачивания остаётся в пределах 0,92–0,85 %.

1.4 Применение мышьяка и возможность решения проблемы мышьяковых отвалов

В настоящее время, как отмечалось выше, лишь около 2,5 % от всего количества мышьяка, извлекаемого из недр, используются в практической деятельности человечества [1]. Основная часть потребляемого мышьяка (до 90 %) расходуется в зарубежье на нужды сельского хозяйства и консервацию

древесины. Потребление его в промышленности столь мало, что оно в состоянии освоить очень ничтожную часть объёма извлекаемого мышьяка. Опыт США показал на практике возможности многотоннажного использования мышьяковой продукции. Их потребление при обработке древесины составило более половины от мирового товарного потребления мышьяка и исчислялось в конце минувшего столетия в 22–25 тыс. т/год. Порядка 46 % от этого количества расходовалось на обработку древесины, 33 % на сельское хозяйство и остальное на другие технические нужды.

Мышьяк в малых количествах постоянно используется в производстве препаратов для борьбы с био- и зооврединителями:

- в медицине, ветеринарии – возбудителями и распространителями опасных болезней;
- в сельском хозяйстве – бактериями, насекомыми, грызунами, сорняками, в качестве фолиантов;
- в деревообрабатывающей промышленности – гнилостными бактериями, термитами, древоточцами.

Соединения мышьяка также в небольших количествах используются в кожевенном деле, стекольной промышленности. Работа [121] является одной из первых по мышьяку, в которой рассмотрено получение и использование чистого As, As_2S_3 и других соединений мышьяка.

Получение высокочистого мышьяка связано с производством полупроводниковых арсенидов, применяющихся в оптикоэлектронике, лазерной технике и для производства сверхвысокочастотных приборов в микроэлектронике [122–125]. Появилась новая область применения этих материалов – высокоэффективные солнечные батареи для орбитальных комплексов. Полупроводниковыми материалами являются и халькогениды мышьяка (сульфид, селенид, теллурид) [125]. В работах [126–127] предложены способы получения оксида мышьяка (III) со степенью чистоты от 99,0 до 99,99 % в качестве товарного продукта из отходов производства.

Авторы статьи [128] первыми подняли вопрос об извлечении мышьяка из отходов, полупродуктов цветной металлургии и реализации его продуктов с одновременным извлечением редких металлов, так как для мышьяка была найдена обширная область применения. Фирма Болиден (Швеция) и другие разработали препарат для консервации древесины, в состав которого входят мышьяк, хром, цинк или медь.

В результате исследований, проведенных в Советском Союзе в 1955–1961 гг. был разработан медно-хромово-мышьяковый (МХМ-235) препарат для пропитки древесины. Для получения препарата МХМ-235 требуется ортомышьяковая кислота, которая может быть получена при разложении арсената кальция серной кислотой.

На Усть-Каменогорском свинцово-цинковом комбинате была предпринята попытка использовать мышьяковые отходы свинцово-цинкового производства – отвалы арсената кальция при получении невымываемого антисептика для пропитки древесины препарата МХМ-235 [76]. Было подсчитано, что капитальные затраты должны были окупиться в течение 2 лет за счет прибыли производства, выражающейся в сумме 2 млн. 442 тыс. руб (по ценам на 1963 г.). Несмотря на ожидаемую большую эффективность от производства разработанного антисептического препарата на основе мышьяксодержащих отходов и полупродуктов цветной металлургии, рабочее проектирование было остановлено.

В индустриальных странах зарубежья является обязательным промышленная переработка мышьяковых отходов в концентрированную мышьяковую кислоту, которая служит основой для всех антисептиков древесины группы ССА (Cu–Cr–As). В составе антисептиков ССА основным компонентом являются соединения мышьяка (As_2O_5 или H_3AsO_4), а рецептурными — соединения меди ($CuSO_4$, реже CuO) и хрома ($Na_2Cr_2O_7 \cdot H_2O$, реже CrO_3). В 1986 году было зарегистрировано 55 составов ССА. Отечественный антисептик Урал Р-111 и его усовершенствованная модификация УЛТАН были созданы на

основе мышьяковых отходов медно-металлургического производства [129]. Количество мышьякового компонента в антисептиках составляет от 25 до 50 % по массе.

В работах [130–131] рассмотрены возможности применения арсенатов для синтеза ряда антисептиков для пропитки древесины.

Следующей многотоннажной отраслью потребления мышьяковой продукции может быть производство противообрастающих покрытий. Защита судов от обрастания сохраняется актуальной и по настоящее время. Так, в частности, экономические потери от обрастания судов Англии обходятся в 50 млн. фунтов стерлингов, а США 500–700 млн. $ [1]. Большой ущерб наносится гидротехническим сооружениям, связи, трубопроводам. Органические и неорганические соединения мышьяка используются в качестве биоцидов – химических средств защиты материалов и изделий от биологического повреждения и обрастания [132].

Особую группу покрытий могут составить мышьяксодержащие термопластичные составы, разрабатываемые совместно сотрудниками Института химии ДВО РАН, института «Гидроцветмет» и ИХХТМ СО РАН [133–138]. Использование мышьяка в качестве биоцида в составе термопластичных покрытий дает возможность решению экологической проблемы – многотоннажной утилизации мышьяковых отходов, создающих дебаланс мышьяка в природном равновесии. Следует отметить уникальный экологический фактор использования мышьяковых соединений в противообрастающих покрытиях. Особое свойство мышьяка заключается в том, что его соединения, поступая с поверхности покрытия в пограничный водный слой морской среды и вступая во взаимодействие с компонентами растворённых в ней солей, минуя все локальные этапы его природного кругооборота, непосредственно, напрямую, переходят в устойчивую хранимую форму океанических отложений.

Авторами [133] проведена оценка биоцидности оксида и сульфида мышьяка токсикологическим и бактериальным биотестированием. Исследования показали, что наиболее перспективным в качестве биоцида является трисульфид мышьяка.

Авторами [134] проведены стендовые испытания мышьяковых соединений в качестве биоцида в составе термопластических красок (ТПК) и для сравнения композиции холодного нанесения. Мышьяксодержащие покрытия могут наноситься на стальную поверхность в 1 слой, выполняя функцию защиты ее от обрастания и коррозии. Температуры, равные 140 ºС и 120 ºС соответственно для расплава и поверхности покрытия были определены как оптимальные для данных композиций ТПК. Результаты натурных опытов показали, что ТПК с упрощенным составом матрицы (канифоль, парафин) и содержащие в качестве биоцида 30 % сульфида мышьяка после 4 месяцев сохранили чистыми свою поверхность. Оброст составил не более 5 % ее площади.

Далее, в работе [138] установлено, что за годичный период обрастание поверхности покрытия ограничивается 10 %. В институте химии ДВО РАН были разработаны технические условия на изготовление и использование новой термопластичной бактерицидной краски ТП-БК-37. Краска имеет продолжительность высыхания меньше 10 мин, температуру размягчения 73 ºС, толщину слоя 600–700 мкм. Учитывая высокий процент биоцида в покрытиях (до 40 % мас.), можно в перспективе решить вопрос о ликвидации мышьяковых отвалов.

Постановка цели и задач исследования

Таким образом, обзор литературы показывает, что проблема мышьяковых отвалов изучена достаточно глубоко с технологических и экологических аспектов. Многие работы посвящены вопросам поведения мышьяка и других компонентов в отвалах. Однако, несмотря на достаточно большой объем опубликованного материала, посвященного проблеме мышьяковых отходов, остается целый ряд нерешенных вопросов, в частности, возможность сокращения накопленных мышьяксодержащих отходов за счет организации их утилизации, комплексной

переработки с переводом компонентов в товарные продукты. Анализ литературных источников показал, что одним из возможных путей обезвреживания и переработки мышьяковых отвалов может являться перевод мышьяка отходов в стабильные хранимые формы (сульфид мышьяка, железо-мышьяковая шпейза, арсенатно-фосфатные кальциевые комплексы) методами сульфидизирующего обжига, комбинированного и других способов с последующим извлечением ценных компонентов. В связи с вышесказанным, рассматривая отходы в качестве техногенного сырья для извлечения металлов и получения строительных материалов, актуальным представляется удаление мышьяка из отходов, что требует изучения процессов, протекающих при хранении и переработке отходов.

Поэтому **целью работы** является разработка технологии извлечения мышьяка из отходов аммиачно-автоклавного передела арсенидных никель-кобальтовых руд Хову-Аксынского месторождения.

Для достижения поставленной цели необходимо решение следующих **задач**:

1. Анализ современного состояния мышьяксодержащих отходов отвалов Хову-Аксы: состава, экологических аспектов хранения, поведения мышьяка в растворах выщелачивания.

2. Изучение возможности извлечения мышьяка из отходов аммиачно-автоклавного передела кобальтсодержащих руд.

3. Разработка комбинированной технологии извлечения мышьяка из шлама отвалов Хову-Аксы, включающей следующие процессы: обжиг шихты; водное выщелачивание огарка; осаждение сульфида мышьяка из раствора.

4. Отработка технологических параметров процессов: обжига шлама с карбонатом натрия; водного выщелачивания огарка; условий раздельного получения, осаждения из раствора диоксида кремния и сульфида мышьяка.

ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ, МЕТОДИКИ И АППАРАТУРА

2.1 Образование и состояние отвалов отходов комбината «Тувакобальт»

Хову-Аксынское месторождение арсенидных никель-кобальтовых руд. Никель-кобальтовые арсенидные жильные месторождения в СССР были представлены единственным Хову-Аксынским месторождением в Туве [139]. Аналогами этого месторождения за рубежом являются Бу-Аззер в Марокко и Яхимов в Рудных горах ЧССР. В рудах арсенидных никель-кобальтовых месторождений (Хову-Аксынское, Бу-Аззер, Яхимов) основными рудными составляющими являются арсениды кобальта – минералы группы скуттерудита и саффлорит. В Хову-Аксынском месторождении наблюдается вся группа изоморфного ряда скуттерудита в различных количественных соотношениях. Иногда обнаруживаются все разновидности изоморфного ряда леллингита.

Хову-Аксынское месторождение арсенидных кобальтовых руд расположено в экономически освоенной части Республики Тыва на расстоянии 115 км к юго-западу от г. Кызыла. С ближайшей железнодорожной станцией Минусинск Красноярского края посёлок Хову-Аксы связан автомобильной дорогой с асфальтовым покрытием протяжённостью 550 км.

В Хову-Аксынских рудах установлено около 60 минералов. Мышьяк представлен в минеральной форме первичных арсенидов, таких как скуттерудит $CoAs_3$, шмальтин–хлоантит $(Co, Ni)As_{2-3}$, саффлорит $(CoFe)As_2$, никелин NiAs, лёллингит $FeAs_2$, и вторичных арсенатов, таких как эритрин $Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ и аннабергит $Ni_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ [140]. В отличие от мышьяковистых кобальтовых руд других месторождений в хову-аксынских рудах содержание серы и железа небольшое (0,5–1 мас. % серы и 4–5 мас. % железа), а мышьяка и оксида кальция – повышенное (3–10 мас. % мышьяка и 15–20 мас. % оксида кальция). Валовая

руда содержит, мас. %: 0,2–1,2 Co; 0,4–2,0 Ni; 0,2–1,0 Cu. В рудах присутствует серебро: около 10 г/т в рядовых и до 200 г/т в богатых. Золота же даже в богатых кобальтовых рудах обнаружено не более 0,6 г/т. Нежелательной примесью является железо 4–5 %. Пустая порода имеет кварцево-карбонатный состав, мас. %: 15–20 CaO; 3–5 MgO; 20–30 SiO_2; 4–10 Al_2O_3. Кислотное выщелачивание не эффективно из-за больших количеств карбонатов (36 % кальцит, 6 % доломит).

Аммиачно-автоклавная технология комбината «Тувакобальт». Для переработки мышьяковых руд Хову-Аксынского месторождения в «Гипроникеле» была разработана и реализована в промышленном масштабе аммиачно-автоклавная технология, конечным продуктом которой был коллективный медно-никель-кобальтовый концентрат (8–12 % кобальта, 8–20 % никеля, 3–4 % меди) [141–142]. Руды без предварительного обогащения направляли на выщелачивание раствором, содержащим 11 % аммиака и 5,5 % оксида углерода при Ж:Т пульпы 10:1 и подвергали обработке в автоклавах при давлении 10 атм., температуре 100 ºС в течение 1,5–2 часов. Процессы аммиачного выщелачивания [143–144] руд протекают по следующим реакциям:

$$(Co,Ni)As_{2-3} + O_2 + xNH_3 \rightarrow [Co(NH_3)_x]^{2+} + HAsO_3^{2-}, \quad (5)$$

$$NiAs + yNH_3 + 1{,}25O_2 \rightarrow [Ni(NH_3)_y]^{2+} + HAsO_3^{2-}, \quad (6)$$

$$(Co,Fe)As_2 + O_2 + xNH_3 \rightarrow [Co(NH_3)_x]^{2+} + Fe(OH)_3 \cdot FeAsO_3, \quad (7)$$

$$2HAsO_3^{2-} + O_2 \rightarrow 2HAsO_4^{2-}, \quad (8)$$

$$Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O + xNH_3 \rightarrow [Co(NH_3)_x]^{2+} + 2HAsO_4^{2-} + 8H_2O, \quad (9)$$

$$Ni_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O + yNH_3 \rightarrow [Ni(NH_3)_y]^{2+} + 2HAsO_4^{2-} + 8H_2O. \quad (10)$$

По автоклавной технологии пульпу разделяли на хвосты и раствор аммиачных солей цветных металлов. В раствор извлекается более 80 % кобальта, никеля и до 85 % мышьяка. Мышьяк растворяется при выщелачивании руды так же полно, как Ni и Co. При аммиачно-карбонатном выщелачивании As переходит в раствор в форме анионов мышьяковой (на 85–90 %) и мышьяковистой кислоты [140]. Аммиачно-карбонатный раствор подвергался дистилляции при температуре 90–105 ºС, при которой аммиак и углекислый газ отгоняется, а Co, Ni, Cu

осаждаются из раствора в виде осадка (арсенатный кобальт-никелевый концентрат).

Магнезиальное осаждение мышьяка из раствора. По разработанной автоклавной технологии для хову-аксынских руд мышьяк из растворов аммиачно-карбонатного выщелачивания осаждали оксидом магния по реакции:

$$(NH_4)_2HAsO_4 + MgO = MgHAsO_4 + 2NH_3 + H_2O. \quad (11)$$

Для этого использовали техническую магнезию с 75 % оксида магния, которую вводили в пульпу в виде магнезиального молока, с соотношением Т:Ж = 1:4 [145]. Расход оксида магния составлял 4,5 ед. на 1 ед. мышьяка. Остаточная концентрация мышьяка в растворе не должна была превышать 0,05 г/л. Содержание мышьяка в концентрате составляло 2,4 мас. %. Однако реальные конечные продукты, передаваемые в кобальтовое производство (кобальтовый концентрат), могут содержать до 4 мас. % мышьяка [31–32].

Получаемый раствор перекачивали в сгуститель, а отмытые кеки (хвосты от сгущения пульпы автоклавного выщелачивания), составляющие в среднем 93–97 % от массы руды, направляли в хвостохранилище. Арсенатно-магнезиальный осадок после очистки раствора от мышьяка вместе с хвостами автоклавного обогащения отправляли в отвал.

С 1971 по 1991 гг. на комбинате «Тувакобальт» ежегодно добывалось и перерабатывалось до 83 тыс. т товарной руды. Комбинат был закрыт в 1991 году из-за плановой убыточности производства.

Образование и состояние отвалов отходов. За 20 лет работы комбината на площадке в пяти прудковых картах и десяти траншеях было складировано более 1,5 млн. $м^3$ смеси хвостов аммиачно-автоклавного передела и кеков магнезиальной очистки раствора от мышьяка. В плане карты-хранилища представляют собой обвалованные дамбами прямоугольники с размерами, приведенными в таблице 1.

Таблица 1 – Размеры Хову-Аксынских хвостохранилищ

№ карты	Длина, м	Ширина, м	Глубина, м
1	260	110	11
2	275	125	11
3	350	135	13,5
4	285	155	15,5
5	250	165	16,5

В связи с тем, что грунты представляли дресвяно-щебенистые породы с супесчаным и песчаным заполнением и обладающими значительной фильтрующей способностью (коэффициент фильтрации 13–22 м/сут), дно и борта карт выстилали полиэтиленовой пленкой на слой песка (20 см толщиной). Сверху на пленку также насыпали слой песка (толщиной в 40 см). Это делали с целью предотвращения миграции мышьяксодержащих дренажных растворов в грунт под картами и в гидрографическую сеть прилегающего района. Отходы поступали вначале на спецтранспорте, а впоследствии по трубопроводам в виде пульпы в пруды-отстойники. В отвалах производили периодическую откачку осветленной воды в гидрометаллургический цех. Оставшиеся после этого растворы высыхали под воздействием внешних факторов.

В начальный период работы комбината (первые 2 года) хвосты хранились и накапливались в забетонированных траншеях. Специальных гидроизоляционных работ при сооружении и заполнении траншей не проводилось. Как только траншеи наполнялись, их засыпали грунтом.

После траншеи отходы складировались в карте №1. Ее рекультивировали, засыпав сверху почвой и засеяв травами. В настоящее время карта полностью покрыта растительностью. Такие же виды рекультивационных работ проводились и с картой №2. Карты №3, №4, №5 нерекультивированы. Карта №4 заполнялась в 1987–1988 гг., когда работа комбината не была стабильной в связи с частыми аварийными выбросами и дефицитом реактивов, приведшими к сильному снижению показателей извлечения. В хвостохранилище №5 наряду с отходами аммиачно-автоклавного передела были складированы отходы последующего

экспериментального извлечения серебра и золота цианистым раствором [75]. В 1991 г. карта №3 наполовину, а карты №4 и №5 почти полностью были залиты водой. В настоящее время прудовые карты осушены и подвергаются ветровой эрозии. По морфологическому типу Хову-Аксынские карты можно отнести к осушенным и частично рекультивированным хвостохранилищам.

Химический и минералогический состав отходов производства. Минералогический анализ показал, что материал отходов, складированный в отвалах, на 92–95 % состоит из зерен (по крупности между суглинком и глиной) породообразующих минералов скарноидов-метасоматитов: гранатов, клинопироксенов, амфибол-хлоритовый агрегат, эпидот, лимонит, гематита (47 % фракция электромагнитная I); карбонатов и полевых шпатов в срастании с кварцем и хлоритом (легкая фракция 45 %) [146]. Около 1 % объема материала приходится на магнитную фракцию, состоящую из магнетита, железистых гранатов, магнитные шарики и единичные зерна арсенидов кобальта и никеля. В этой фракции обнаруживается довольно высокое содержание серебра (50–70 г/т), но основная его масса сконцентрирована в слабоэлектромагнитной (II и III) и тяжелой фракциях. В слабоэлектромагнитной II фракции (2 %) находятся гранаты, клинопироксены, хлорит, лимонит, гематит, пирит, апатит, сфалерит, арсениды кобальта и никеля, эритрин, ховахсит, кобальт содержащий карбонат, барит. В электромагнитной III и тяжелой фракциях (5 %) сосредоточены преимущественно рудные минералы: арсениды кобальта и никеля, кобальт-содержащий карбонат, кеттигит, эритрин, оливенит, пирит, циркон, рутил, сфалерит, ванадинит, ховахсит, барит, вторичный минерал серебра.

По результатам опробования трех карт количество серебра составляет 101 т при среднем содержании 65 г/т, золота – 107 кг при среднем содержании 0,06 г/т, сурьмы – 150 т при среднем содержании 0,01 % [147]. Количество и содержание кобальта, никеля, меди, висмута, мышьяка и оксида железа в отвалах приведено в таблице 2.

Таблица 2 – Количество и содержание компонентов в отвалах

Компоненты	Единица измерения	Количество	Содержание, мас. %
Отходы	тыс. тонн	1445,5	-
Co	тонн	1700	0,12
Ni	тонн	2080	0,14
Cu	тонн	2275	0,15
Bi	тонн	231	0,016
Fe_2O_3	тонн	116321	8,08
As	тонн	40803	2,8

Вторичные минералы отвалов представлены в основном арсенатами и в меньшей степени сульфатами [75]. Отмечено, что диагностика минералов мышьяка в отходах представляет большие трудности, связанные с чрезвычайно тонкодисперсным характером их выделений. В глинистом слое обнаружены агрегаты призматических кристаллов эритрина, в которых кроме кобальта и никеля содержатся железо и магний. Установлено образование четырехводного арсената кальция.

2.2 Объекты, методы, методики и аппаратура исследований

Объектами исследований являются мышьяксодержащие отходы аммиачно-автоклавного передела арсенидных никель-кобальтовых руд Хову-Аксынского месторождения.

В работе [148] представлены результаты исследований состава и физико-химических свойств отходов из хвостохранилища №1 комбината «Тувакобальт», выполненных сотрудниками лаборатории геотехнологий ТувИКОПР СО РАН с целью определения наиболее эффективных технологических решений по переработке и утилизации. Для проведения исследований в 2004 году были отобраны 15 проб из шурфов, заложенных в хвостохранилище №1 на глубине от 0 до 3 м с шести уровней, с каждого уровня по одной пробе и 10 проб последовательно по высоте с шестого уровня (таблица 3).

Таблица 3 – Отбор проб отходов

Уровень	Глубина отбора, м	№ пробы
1	поверхность	1
2	0 – 0,5	2
3	0,5 – 1,2	3
4	1,2 – 1,5	4
5	1,5 – 2,4	5
6	2,4 – 3,0	6-1…6-10

В дальнейшем пробы отвальных шламов после высушивания в сушильном шкафу при температуре 105 ºС истирались до 0,074 мм и анализировались на кобальт, никель, медь и мышьяк.

Методы исследования. Определение содержания цветных металлов (Co, Ni, Cu) в пробах отходов из хвостохранилища №1 проводилось на атомно-абсорбционном спектрометре AAS5FL по методике 155-ХС, мышьяка – на рентгенофлуоресцентном анализаторе АРФ-6 по методике 243-РС.

Термограмма пробы отходов из хвостохранилища №1 была получена на приборе NETZSCH STA 409 PC/PG [149]. Содержание мышьяка в пробах продуктов обжига и выщелачивания, полученных в результате переработки отходов из хвостохранилища №1, было определено рентгеноспектральным методом. Элементный состав шламовых отходов из хвостохранилища №1 исследован рентгенофлуоресцентным методом с использованием спектрометра Lab Center XRF-1800. Определение фазового состава образца отходов из хвостохранилища №1 проведено на дифрактометре ARL X'TRA (излучение $СиК_{\alpha}$). Анализ фазового состава проведен с использованием международной базы порошковых дифракционных данных PDF, card №340141, №330413, №350568. ИК-спектры образцов были записаны на приборе Specord 75IR.

Для изучения влияния механоактивации на свойства отходов и на последующие процессы аммиачно-карбонатного выщелачивания шламовые отходы из хвостохранилища №1 были обработаны на планетарной мельнице ЛАИР-0,015 [150].

Концентрация ионов мышьяка в водных, аммиачных, аммиачно-карбонатных растворах выщелачивания отходов из хвостохранилища №1 определена фотометрическим методом в виде мышьяковомолибденовой сини на спектрофотометре СФ-46 согласно методике по ГОСТ 4152-89 [151]. Концентрация ионов кальция, магния, карбонатов, гидрокарбонатов, хлоридов при исследовании химического состава растворов выщелачивания отходов была определена титриметрическими, расчетными методами, pH – на иономере И-135. Определение концентрации ионов кобальта, никеля, меди в водных, аммиачных растворах выщелачивания отвальных шламов из хвостохранилища №1 проводилось на атомно-абсорбционном спектрометре AAS5FL. Концентрация ионов меди, никеля в аммиачно-карбонатных растворах выщелачивания шламовых отходов из хвостохранилища №1 определена на фотоколориметре КФК-2МП в соответствии с методикой [152]. Фотоколориметрическое определение ионов никеля основано на образовании его комплексного соединения, окрашенного в розовый цвет с диметилглиоксимом. Определение меди основано на взаимодействии ионов меди с диэтилдитиокарбаминатом свинца в хлороформе. Концентрация ионов мышьяка в природных водах, талых водах с поверхности отвалов была определена флуориметрическим методом с применением прибора «Флюорат-02».

Изучение микроструктуры проб отходов, огарков, кеков проводилось с использованием электронного микроскопа ТМ-1000. Для определения технологических параметров обжига и выщелачивания были отобраны также пробы отходов из хвостохранилища №5. Содержание мышьяка в пробах отходов из хвостохранилища №5, продуктов переработки определялось при помощи спектрометра S2 Ranger. Фазовый состав проб отходов из хвостохранилища №5, служивших в качестве исходного материала, а также образцов огарков, кеков, полученных в результате процессов обжига и выщелачивания, исследован с помощью дифрактометра XRD-6000 (Си$К_{\alpha}$-излучение). Использованы база данных PCPDFWIN и PDF4+ и программа POWDER CELL 2.4. Химический

состав проб исследован с использованием энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра S2 Ranger.

Методика проведения обжига отходов с карбонатом натрия с последующим водным выщелачиванием. Для определения влияния параметров обжига на степень извлечения мышьяка в раствор были отобраны пробы отходов из хвостохранилищ №1 и №5. Начальным этапом исследования является подготовка шихты. Отходы, карбонат натрия, уголь измельчали, взвешивали (в отношениях шлам/Na_2CO_3 1:1 и шлам/Na_2CO_3/уголь 1:1:0,1) и затем перемешивали. Следующим этапом проводили обжиг шихты в лабораторной муфельной печи при 600–860 °С. Затем проводили выщелачивание огарка водой. В результате выщелачивания после фильтрации пульпы получены кек и раствор. В продукте выщелачивания определяли остаточное содержание мышьяка. Заключительным этапом является осаждение из раствора сульфида мышьяка.

Методика проведения процесса водного выщелачивания. Для проведения опытов отбираются навески проб огарка. Опыты по водному выщелачиванию огарка были проведены на лабораторной установке, изображенной на рисунке 1.

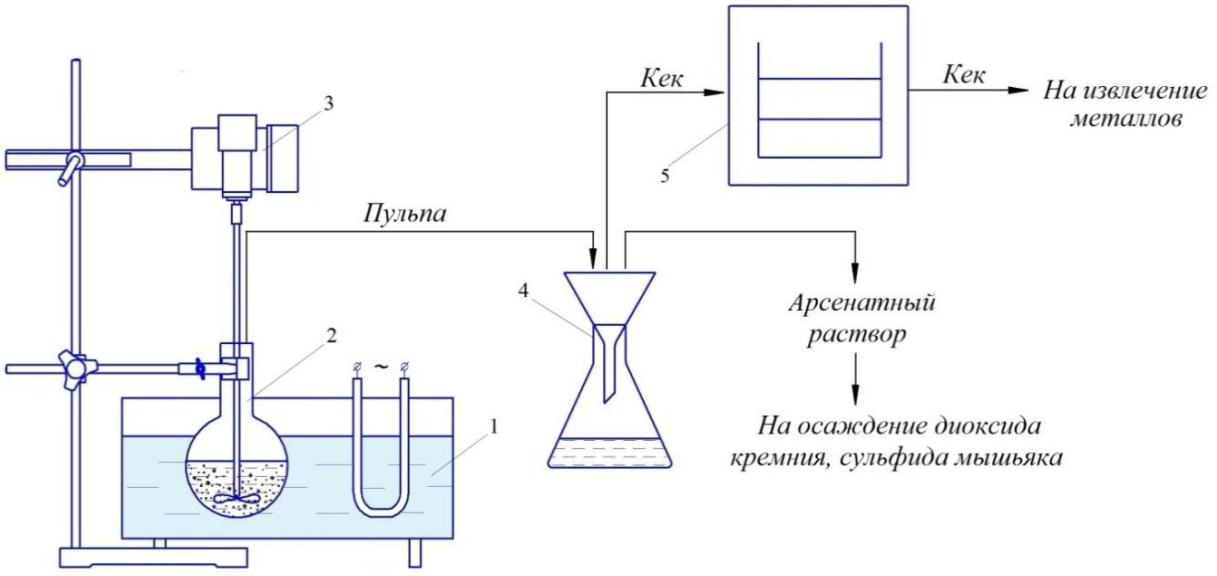


Рисунок 1 – Схема лабораторной установки для исследования процесса выщелачивания:

1 – термостат U–10; 2 – стеклянная круглодонная колба с дистиллированной водой и огарком; 3 – перемешивающее устройство ES–8300D; 4 – стеклянная воронка; 5 – сушильный шкаф

Навеска огарка при достижении заданной температуры помещалась в колбу с водой. Пульпа была отфильтрована при помощи стеклянной воронки. Фильтрат (раствор выщелачивания или арсенатный раствор) собирали в емкость. Твердый остаток промывали водой, высушивали при температуре 100 ºС в сушильном шкафу в течение 1 часа и анализировали на содержание мышьяка.

Для оптимизации процесса проведено планирование факторного эксперимента [153]. Для нашей модели были исследованы следующие факторы: температура, продолжительность выщелачивания, соотношение Т:Ж, скорость перемешивания. Исходя из 2 уровней факторов, число опытов составило 16.

Степень извлечения мышьяка в раствор (Y) вычисляли по формуле:

$$Y = \frac{(C_и - C_к)}{C_и} \cdot 100\ \%, \qquad (12)$$

где $C_и$ – количество мышьяка в исходном материале, г;

$C_к$ – количество мышьяка в кеке выщелачивания, г.

Методика проведения осаждения сульфида мышьяка из раствора. Осаждение сульфида мышьяка из арсенатного раствора при 25 ºС проводили на лабораторной установке, изображенной на рисунке 2.

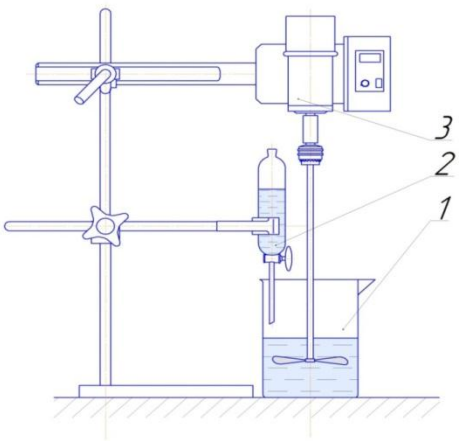


Рисунок 2 – Схема лабораторной установки для осаждения сульфида мышьяка из арсенатного раствора при комнатной температуре:

1 – химический стакан с арсенатным раствором и сульфидом натрия; 2 – делительная воронка с кислотой; 3 – перемешивающее устройство ES-8300D

Установка состояла из стакана с реакционной смесью, мешалки, делительной воронки с кислотой. В реакционную смесь (арсенатный раствор и сульфид натрия) была добавлена по каплям соляная кислота для нейтрализации до pH = 3, при которой образуется осадок сульфида мышьяка. Путем проверки на полноту осаждения установлен избыток реагента сульфида натрия. После полного осаждения мышьяка пульпа была отфильтрована с использованием фарфоровой воронки Бюхнера под вакуумом. Осадок сульфида мышьяка промывался горячей водой, сушился при комнатной температуре.

Осаждение из раствора сульфида мышьяка в интервале температур 50–70 ºС юыл проведен с использованием термостата, колбы с реакционной смесью, перемешивающего устройства, капельной воронки с кислотой (рисунок 3).

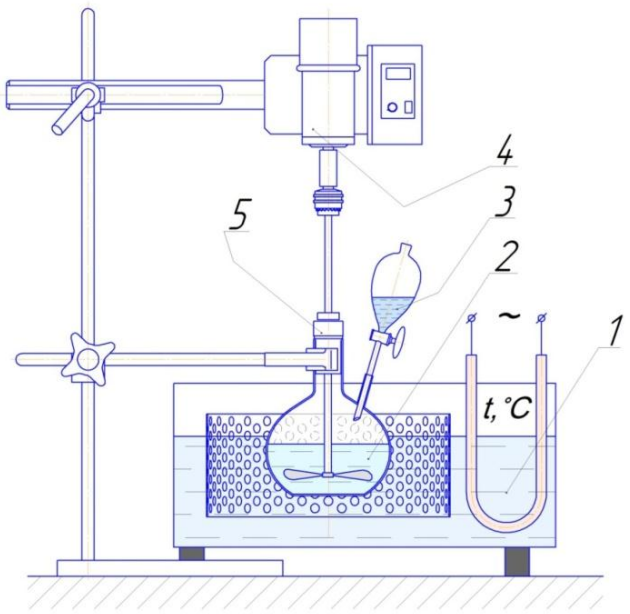


Рисунок 3 – Схема лабораторной установки для осаждения сульфида мышьяка из арсенатного раствора при температурах 50–70 ºС:

1 – термостат U-10; 2 – двухгорлая стеклянная колба с арсенатным раствором и сульфидом натрия; 3 – капельная воронка с кислотой; 4 – перемешивающее устройство ES-8300D; 5 – переходник фторопластовый

Степень осаждения сульфида мышьяка из раствора (X) вычисляли по формуле:

$$X = \frac{C_и - C_ф}{C_и} \cdot 100\ \%, \qquad (13)$$

где $C_и$ – количество мышьяка в исходном растворе, г;

$C_ф$ – количество мышьяка в фильтрате, г.

ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ ОТХОДОВ, ПОВЕДЕНИЯ МЫШЬЯКА В РАСТВОРАХ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

3.1 Исследование состава отходов

В работе [148] было установлено, что содержание кобальта, никеля, меди и мышьяка в пробах отходов хвостохранилища №1 увеличивается с глубиной отбора проб, а содержание меди при этом распределяется по разрезу более равномерно (таблица 4).

Таблица 4 – Содержание элементов в пробах отходов по глубине залегания

№ пробы	Глубина отбора, м	Содержание элементов, мас. %			
		Co	Ni	Cu	As
1	поверхность	0,091	0,091	0,100	4,55
2	0-0,5	0,092	0,083	0,106	5,88
3	0,5-1,2	0,108	0,096	0,109	4,08
4	1,2-1,5	0,127	0,141	0,115	4,56
5	1,5-2,4	0,168	0,206	0,134	4,68
6-1	2,4-3,0	0,164	0,192	0,115	5,64
6-2		0,153	0,200	0,118	4,78
6-3		0,280	0,262	0,094	8,65
6-4		0,200	0,264	0,092	5,68
6-5		0,210	0,284	0,102	5,42
6-6		0,210	0,273	0,108	5,60
6-7		0,292	0,280	0,113	5,79
6-8		0,218	0,290	0,113	6,26
6-9		0,200	0,255	0,118	5,92
6-10		0,204	0,210	0,106	6,18
среднее		0,180	0,208	0,110	5,58

Характерной особенностью отходов является высокое содержание мышьяка, которое достигает до 6 мас. % (60000 мг/кг), что превышает предельно-допустимую концентрацию (ПДК) в почве в 30000 раз. ПДК мышьяка в почве составляет 2 мг/кг. Содержание тяжелых металлов в отходах составляет, мг/кг: кобальта – 1800, никеля – 2080, меди –1100, цинка – 300, свинца – 100. ПДК

кобальта в почве составляет 20 мг/кг, никеля – 85, меди – 55, цинка – 81, свинца – 30. Превышение ПДК для Co составляет в 90 раз, Ni – 24, Cu – 20, Zn – 4, Pb – 3.

Элементный состав образца отходов из хранилища №1 представлен в таблице 5.

Таблица 5 – Содержание элементов в пробе отходов хранилища №1

Элемент	Содержание, мас. %	Элемент	Содержание, мас. %
O	51,90	Si	11,24
Ca	11,84	Mg	11,09
As	4,20	Al	3,27
Fe	4,00	K	0,71
S	0,34	Ni	0,22
Co	0,30	Ti	0,18
Mn	0,16	Cu	0,11
P	0,11	C	0,05
Na	0,05	Cl	0,03
Zn	0,03	Bi	0,01
Sr	0,01	Cr	0,011
Zr	0,01	Y	0,004

Отходы представляют собой глинистый тонкозернистый материал серого цвета. Общий вид шламов, структура поверхности частиц материала представлен на рисунке 4.

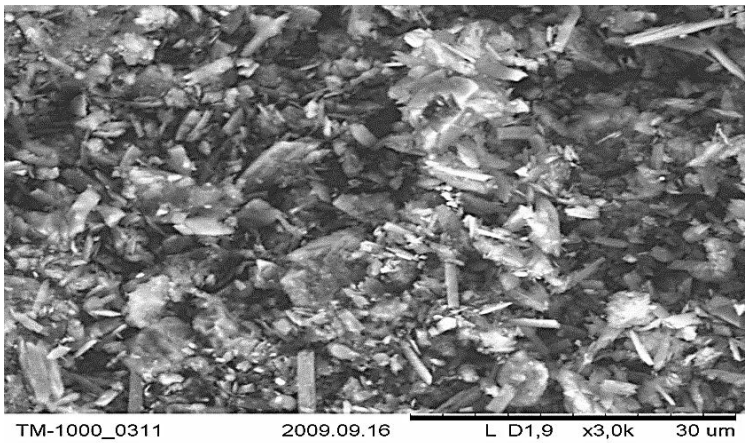


Рисунок 4 – Микроструктура пробы отходов

Основная часть шлама состоит из мелких частиц с удлиненными кристаллами.

Дифференциально-термический анализ показал, что при нагреве пробы отвальных шламов из хранилища №1, взятой с глубины 3 м (проба № 6–10) наблюдается эндоэффект с максимумом при 249 ºС, что может быть связано с дегидратацией и разрушением кристаллогидратов; второй эндоэффект с максимумом при 810 ºС связан с разложением карбонатной составляющей материала; общая потеря веса пробы № 6–10 составила 34,8 % (рисунок 5).

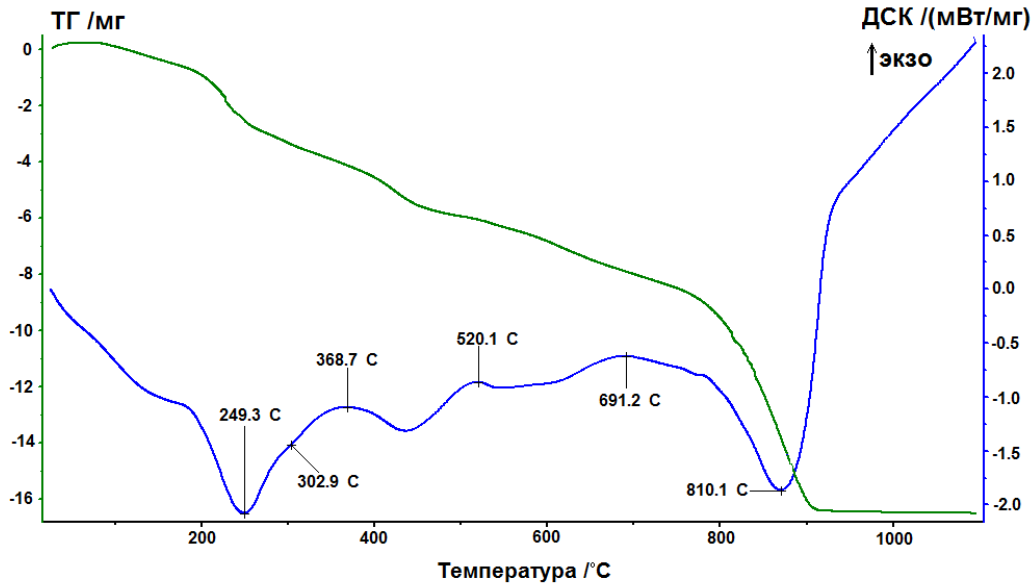


Рисунок 5 – ДСК- и ТГ- кривые пробы №6–10 из карты №1

В образце отходов из хвостохранилища №1 установлены карбонатные минералы, представленные преимущественно кальцитом $CaCO_3$ с примесью доломита $(Ca,Mg)CO_3$, кварц SiO_2 и водные арсенаты изоморфного ряда аннабергит $Ni_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ – эритрин $Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$. Рентгеновская дифракционная картина наиболее близка спектру Mg-аннабергита $(Ni,Mg)_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$. В пробе отмечается малая примесь хлорита, калиевого полевого шпата, слюды, возможно присутствие гематита. В образцах проб отходов были обнаружены также рутил, апатит, каолинит, гипс.

Рентгенофазовым анализом установлено, что мышьяк в образцах отходов представлен в виде следующих минералов: эритрин, аннабергит, арсенат кальция-железа, гернезит, вейлит, скородит, симплезит, миметит, что связано с

изменением вещества отходов с образованием вторичных соединений мышьяка. В работе [154] установлено, что в шламе в основном содержится парасимплезит.

ИК-спектр образца отходов представлен полосами поглощения карбонатов, силикатов и водных арсенатов. Среди карбонатов четко выделяется кальцит – полосы 1425, 875 и 713 $см^{-1}$, присутствует доломит (725 $см^{-1}$). Среди силикатов установлен кварц (полосы 1080, 1165 и 700 $см^{-1}$). Полосы 800 и 840 $см^{-1}$ и полосы ОН-валентных колебаний в интервале частот 3600–3000 $см^{-1}$ характерны для спектров водных арсенатов с различными катионами. Возможно, есть нитраты – слабая полоса 1350 $см^{-1}$.

Шламовые отходы имеют преимущественно карбонатно-силикатный состав, мас. %: SiO_2 – 32,8; CaO – 28,7; Fe_2O_3 – 12,7; Al_2O_3 – 7,1; As_2O_3 – 8,2; MgO – 3,3; K_2O – 3,4; Na_2O – 0,56; TiO_2 – 0,8; SO_3 – 1,6. Особенностью химического состава шламовых отходов является высокое содержание оксида кальция. В значительных количествах присутствуют оксиды железа, алюминия.

Результаты анализа проб отходов на содержание элементов представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Содержание элементов в пробах отходов

№ карты	Содержание элементов, мас. %								г/т	
	As	Co	Ni	Cu	Zn	Pb	Bi	Sb	Ag	Au
1	4	0,17	0,17	0,14	0,047	0,014	0,011	0,01	22,4	0,06
2	2,5	0,116	0,153	0,1	0,051	0,017	0,021	0,016	86,5	0,04
3	3,6	0,079	0,074	0,104	0,044	0,020	0,016	0,013	32,1	0,01
4	2,3	0,073	0,078	0,081	0,027	0,008	0,01	0,008	8	0,02
5	2	0,05	0,049	0,048	0,066	0,012	0,01	0,009	17	0,01

Из таблицы 6 видно, что в хвостохранилище №1 отмечено наибольшее количество металлов, мас. %: 0,17 Co; 0,17 Ni; 0,14 Cu. Это объясняется недостатками технологии на начальном этапе работы комбината. В хранилище №2 отмечено высокое содержание Ag, которое обусловлено переработкой руд на северном участке месторождения, обогащенном благородными металлами.

В четвёртой и пятой картах количество металлов меньше. Это объясняется тем, что снижалось качество руды, которая вовлекалась в переработку.

Таким образом, для отходов характерно высокое содержание мышьяка по сравнению с кобальтом, никелем и другими элементами. Наибольшее количество мышьяка в веществе отходов отмечено в первой и третьей картах, а меньшее – в четвертой и пятой картах.

3.2 Поведение мышьяка в растворах выщелачивания отходов

Гидроизоляция хранилищ отходов со временем может нарушиться, что чревато региональным загрязнением вод реки Элегест. Ветровая эрозия поверхности отвалов также является причиной повышения уровня загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами и мышьяком. В этих условиях актуальны мониторинговые наблюдения за состоянием мест хранения отходов и изучение особенностей выщелачиваемости из них мышьяка и других компонентов.

Учитывая высокую токсичность мышьяка, были проведены исследования по определению его концентрации в природных водах, расположенных в зоне вероятного воздействия отходов и руд [155]. Установлено, что в водах р. Элегест (п. 8), его левого притока – ручья Он-Кажаа (п. 9) и колодца в селе Сайлыг (п. 5) концентрация ионов мышьяка находится в пределах санитарных норм (таблица 7).

Таблица 7 – Концентрация ионов мышьяка в пробах воды, мг/л

№ пункта отбора проб (см. рис. 6)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Пробы воды	0,26	0,052	0,005	0,167	0,005	0,035	0,005	0,005	0,005
ПДК	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Ед. ПДК	5,2	1,04	0,1	3,34	0,1	0,7	0,1	0,1	0,1

Отходы переработки руд комбината, накопленные в 5-ти картах-хранилищах (две из которых, 1-я и 2-я, рекультивированы, остальные 3-я, 4-я и

5-я – нерекультивированы, т.е. открытые), расположены в 0,8–1,0 км от промплощадки комбината, в 3-х км от села Сайлыг и поселка Хову-Аксы на левом берегу реки Элегест, впадающей в реку Енисей (рисунок 6).

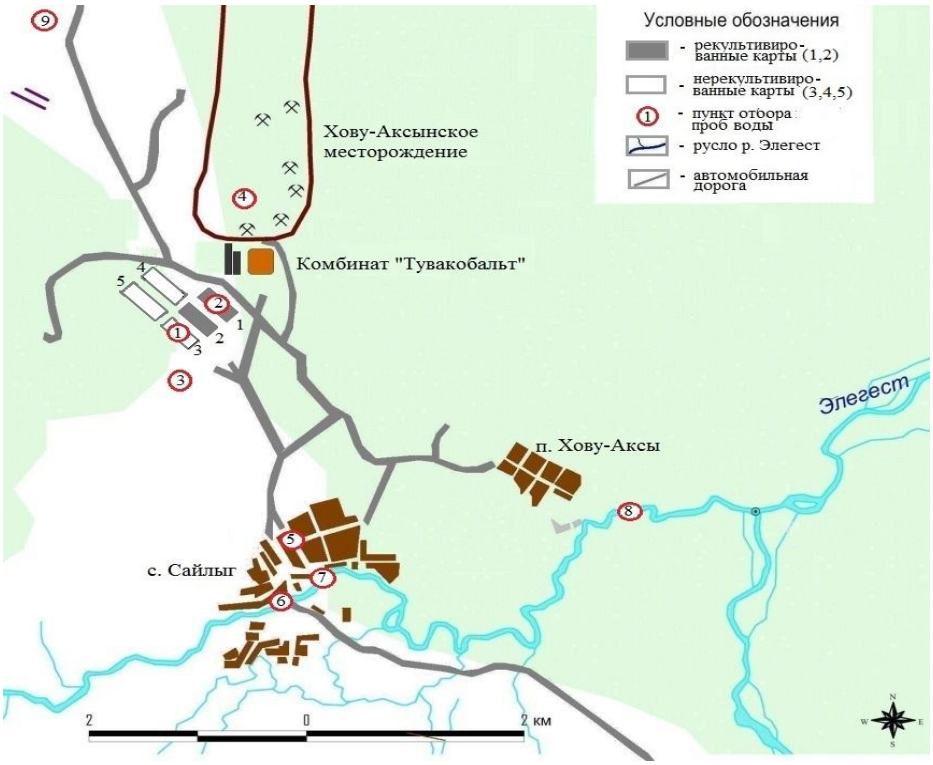


Рисунок 6 – Схема расположения Хову-Аксынских арсенидно-кобальтовых руд, хвостохранилищ и пунктов отбора проб воды:

1 – вода с поверхности хранилища №3; 2 – вода из выработки карты-хранилища №1; 3 – сточные воды ТЭЦ вблизи хранилищ; 4 – талая вода с поверхности горного участка Хову-Аксынского месторождения арсенидных руд; 5 – вода из колодца села Сайлыг; 6 – река Элегест; 7 – река Элегест вблизи села Сайлыг; 8 – река Элегест вблизи поселка Хову-Аксы; 9 – ручей Он-Кажаа.

В таблице 7 приведена предельно-допустимая концентрация (ПДК) мышьяка в воде, равная 0,05 мг/л, согласно «Правилам охраны поверхностных вод от загрязнения сточными водами» для рыбохозяйственных водоемов. По рекомендациям Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) ПДК мышьяка в питьевой воде не должна превышать 0,01 мг/л. Из таблицы 7, видно, что в талой воде с поверхности хранилища №3 (п.1) концентрация ионов мышьяка составила 0,26 мг/л, что превышает ПДК в 5,2 раза. Мышьяк обнаружен в количествах,

превышающих ПДК, также в талой воде на поверхности горного участка Хову-Аксынского месторождения арсенидных руд (п. 4). Это указывает на то, что кроме отходов, источником загрязнения окружающей среды мышьяком являются арсенидные руды.

Результаты определения химического состава талой воды с поверхности хвостохранилища №3 представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Химический состав талой воды с поверхности карты №3

Концентрация, мг/л									
Ca^{2+}	AsO_4^{3-}	Fe общее	HCO_3^-	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	Cl^-	PO_4^{3-}	NO_3^-	SiO_2
50	0,26	0,13	250	22,1	17,6	10,6	3,4	2,8	1

Из таблицы 8 видно, что в талой воде с поверхности хвостохранилища №3 отмечена высокая концентрация ионов кальция, гидрокарбонатов. Наблюдается совместный переход ионов мышьяка и железа в раствор, что может косвенно указывать на сорбцию мышьяка на гидроксидах железа, которая является одним из геохимических барьеров, ограничивающая переход мышьяка из отходов в раствор. В процессе естественного выщелачивания отходов талыми водами мышьяк растворяется и переходит в раствор в количествах, превышающих ПДК.

Для изучения растворимости в воде мышьяка отходов при принудительном выщелачивании была отобрана 50 г пробы отвальных шламов из карты №3 и проведено выщелачивание отходов в дистиллированной воде при соотношении твердой и жидкой фаз Т:Ж = 1:5. Концентрация ионов мышьяка в растворе выщелачивания через двое суток составило 1,07 мг/л, что превышает ПДК в 20 раз. Это значительно выше по сравнению с его концентрацией (0,26 мг/л) в талой воде с поверхности отвалов. Сравнительно низкая концентрация ионов мышьяка при естественном выщелачивании отходов возможно связано с действием геохимических барьеров внутри тела отвалов таких как, образование вторичных соединений – труднорастворимых арсенатов, а также гидроксидов железа, алюминия, на поверхности которых происходит сорбция мышьяка.

Для изучения поведения мышьяка были проведены опыты по выщелачиванию отходов из хвостохранилища №1 разными растворами (дистиллированная вода, гидрокарбонат аммония 0,1 %-ной концентрации, гидроксид аммония 10 %-ной концентрации) [148, 150, 156]. В сильнощелочном аммиачном растворе с pH = 12 через 24 часа концентрация ионов мышьяка достигала 24 мг/л. При выщелачивании отходов дистиллированной водой с соотношением Т:Ж = 1:5 концентрация ионов мышьяка с течением времени увеличивается: на 3 сутки составила 2,2 мг/л, а через 148 суток – 7,2 мг/л. Из-за высокого содержания в веществе отходов ионы мышьяка переходят в водный раствор в значительных количествах (2,2–7,2 мг/л), чем ионы никеля (0,02–0,24 мг/л), меди (0,018–0,04 мг/л), кобальта (0,01 мг/л).

В результате длительного хранения отходы подвергаются гипергенезу, устойчивые соединения мышьяка трансформируются в растворимые соединения. Об этом свидетельствуют высокие концентрации мышьяка (10 мг/л) в водных вытяжках (таблица 9).

Таблица 9 – Зависимость концентрации компонентов от глубины отбора проб

Растворы	Глубина отбора проб, м	Жесткость, мг-экв/л	pH	Концентрация ионов, мг/л					
				CO_3^{2-}	HCO_3^-	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	AsO_4^{3-}
H_2O	0	4,1	8,74	4,5	38,1	7,1	36,9	28,1	10
	1,2	4,1	9,71	36	73,2	10,6	6.16	48,6	1,8
	2,4	5,2	9,68	36	85,4	14,2	6.16	59,8	2,5
	3	5,5	9,76	24	97,6	21,3	6,16	63,5	3
NH_4HCO_3	0	4,6	8,58	84	671	53,2	30,8	37,4	56
	1,2	6,1	8,75	132	786,9	71	11,5	67,8	8,9
	2,4	9,5	8,87	192	780,8	71	6,2	112,2	4,9
	3	7,9	8,82	120	725,9	71	6,2	93,5	7,1

Из таблицы 9 видно, что высокая концентрация ионов мышьяка в растворах выщелачивания отходов (Т:Ж = 1:50, через 38 суток) наблюдается на верхнем горизонте, а с глубиной отбора проб до 3 м его количество уменьшается. Концентрация ионов кальция также снижается, что может быть связано с образованием малорастворимого арсената кальция. При этом водные растворы выщелачивания меняют слабощелочную среду pH = 8,74 на щелочную среду

pH = 9,71. Концентрация ионов магния, карбонатов, гидрокарбонатов с глубиной отбора проб увеличивается. Высокая концентрация ионов мышьяка отмечена в аммиачном и гидрокарбонатном растворах.

Для изучения влияния соотношения твердой и жидкой фаз на поведение мышьяка были отобраны пробы отвальных шламов из карты №1 с массой 50 г и проведено выщелачивание отходов в дистиллированной воде при различных Т:Ж. Опыты показали, что с увеличением соотношения твердой и жидкой фаз от 1:5 до 1:40 концентрация ионов мышьяка через 24 часа выщелачивания незначительно понижается от 1,1 мг/л до 0,81 мг/л (рисунок 7).

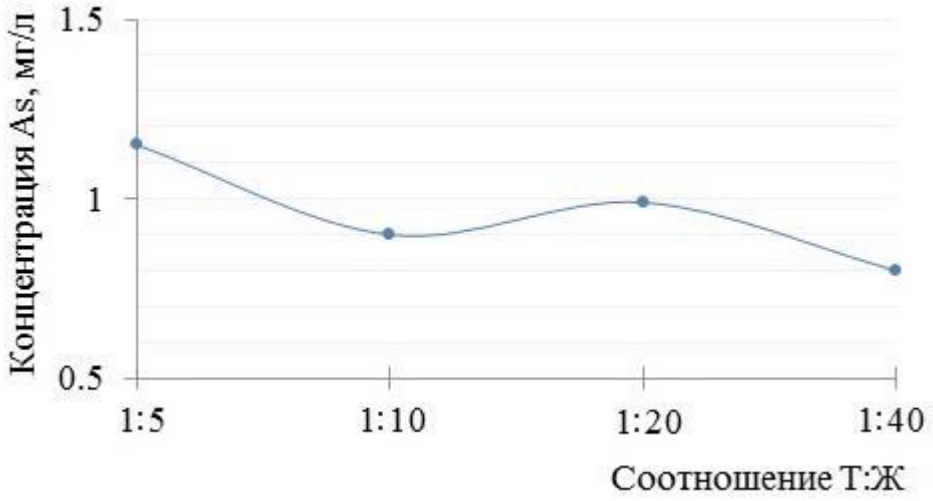


Рисунок 7 – Зависимость концентрации As от соотношения Т:Ж

Результаты определения концентрации микрокомпонентов в растворе выщелачивания отходов дистиллированной водой с соотношением Т:Ж=1:40 через 24 часа представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Концентрация компонентов в растворе выщелачивания

Параметр	pH	Концентрация, мг/л			
		As	Fe	Zn	Pb
Раствор	8,79	0,81	0,015	0,0063	< 0,002
ПДК	6,5–8,5	0,05	0,1	0,01	0,006
Ед. ПДК		16,2	0,15	0,63	0,3

Как видно из таблицы 10, водный раствор выщелачивания имеет слабощелочную среду, что объясняется высоким содержанием карбонатов в

отходах. В слабощелочной среде ионы мышьяка переходят в водный раствор в значительных количествах, чем ионы железа, цинка, свинца. Концентрация ионов мышьяка в растворе превышает ПДК воды в 16 раз. Возможно это связано с тем, что в слабощелочной среде мышьяк как анионогенный элемент мигрирует, в то время как для ионов цинка, свинца, железа эта среда менее благоприятна. Микроэлементы Zn, Pb, Fe выщелачиваются в количествах, не превышающих предельно-допустимых концентраций для поверхностных водоемов. Низкую растворимость микроэлементов можно объяснить несколькими факторами. Анализ содержания свинца (0,01 мас. %), цинка (0,04 мас. %) в веществе шламовых отходов показал относительно низкое содержание металлов. Содержание железа (5 мас. %) в веществе отходов высокое, как и у мышьяка (1,1–6,4 мас. %), но железо в отходах в основном находится в форме труднорастворимых оксидов, гидроксидов. На подвижность металлов и их способность выщелачиваться влияет pH. Микроэлементы цинк, свинец, железо имеют низкую подвижность в слабощелочной среде. Кроме того, высокая концентрация ионов гидрокарбонатов, карбонатов, сульфатов играет важную роль в ограничении и замедлении выщелачивания микроэлементов (таблица 11).

Таблица 11 – Концентрация макрокомпонентов в растворе выщелачивания

Ионы	Концентрация, мг/л						
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	HCO_3^-	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	Cl^-	NO_3^-
Раствор	26,1	46,2	122	78,6	72,4	7,1	61
ПДК	30-140	20-85	400	100	100	300	40
Ед. ПДК	0,2	0,5	0,3	0,7	0,7	0,02	1,5

Как видно из таблицы 11, водный раствор преимущественно содержит ионы гидрокарбонатов, в порядке уменьшения следуют ионы сульфата, карбоната, нитрата, магния, кальция, хлоридов. Превышение ПДК для ионов нитрата составляет в 1,5 раза. Концентрация большинства растворимых солей ниже ПДК, что возможно связано с образованием в отвалах гипса, карбонатов кальция, магния. Концентрация ионов магния в растворе больше, чем ионов кальция.

Возможно кальций в большей степени, чем другие катионы, контролирует концентрацию ионов мышьяка в растворе.

Влияние влажности отходов на поведение мышьяка изучалось в пробах без предварительного высушивания [156]. Для этого сначала была определена влажность проб отходов, затем эти пробы заливались дистиллированной водой, в полученных водных растворах выщелачивания определена концентрация ионов мышьяка (таблица 12).

Таблица 12 – Влажность отходов и концентрация мышьяка

№ пробы	Содержание влаги, %	Концентрация As, мг/л
1	1,6	2,7
2	1,1	3,1
3	3,9	2,0
4	13,8	13

Из таблицы 12 видно, что чем выше содержание влаги в отходах, тем больше мышьяка вымывается из шламов.

Таким образом, мышьяк присутствует во всех растворах выщелачивания, но в разных количествах, высокое его количество отмечено в аммиачно-карбонатных растворах. Опасность для окружающей среды представляет легкое извлечение мышьяка в водорастворимую форму и присутствие его в водных растворах выщелачивания в количествах, превышающих ПДК в 5–200 раз. Водные растворы выщелачивания имеют слабощелочную и щелочную среду, что объясняется высоким содержанием карбонатов в отходах. В слабощелочной среде ионы мышьяка переходят в водный раствор в значительных количествах, чем ионы железа, цинка, свинца, кобальта, никеля, меди.

3.3 Растворимость цветных металлов в растворах выщелачивания

Отходы комбината «Тувакобальт» являются техногенным сырьем, из которого можно извлечь цветные металлы. Все это послужило поводом для

исследований по выщелачиванию отходов из хвостохранилища №1 технологическими растворами: 10 %-ный раствор аммиака; аммиачно-карбонатный раствор (концентрация гидроксида аммония 62,7 г/л и гидрокарбоната аммония 46,87 г/л) [148–150].

Исследование химического состава шламовых отвалов показало высокое содержание карбонатов в шламах. Поэтому применение сернокислотного выщелачивания может привести к большому расходу реагента. Для перевода цветных металлов из шламов в раствор были использованы 10%-ный аммиачный и аммиачно-карбонатный растворы, так как важным преимуществом данных растворов является селективность извлечения кобальта, никеля, меди относительно железа и пустой породы.

Выщелачивание шламов 10 %-ным раствором аммиака проводилось при соотношении твердой и жидкой фаз (Т:Ж) 1:5, при комнатной температуре с перемешиванием. Через 6 суток выщелачивания аммиачный раствор имел следующий состав, мг/л: кобальт – 0,32; никель – 0,98; медь – 4,4. Через 153 суток выщелачивания кобальт в аммиачном растворе почти не обнаруживается, а концентрация ионов никеля (13,3 мг/л) и меди (24,8 мг/л) увеличивается, что связано с образованием аммиачных комплексов металлов [150].

Концентрация ионов никеля (16,5 мг/л), меди (300 мг/л) в аммиачно-карбонатном растворе через 6 суток выщелачивания значительно выше по сравнению с 10%-ным аммиачным раствором.

Результаты выщелачивания отходов аммиачно-карбонатным раствором приведены в таблице 13.

Таблица 13 – Концентрация никеля, меди в аммиачно-карбонатном растворе

Название пробы	Т:Ж	Никель, мг/л		Медь, мг/л	
		через 6 суток	через 17 суток	через 6 суток	через 17 суток
исходная	1:10	11,5	24	147,5	190
активированная	1:10	29,5	34	205	320
исходная	1:5	16,5	37	300	530
активированная	1:5	48,75	42	550	600

Из таблицы 13 видно, что наиболее высокие концентрации ионов никеля и меди отмечены в аммиачно-карбонатных растворах, где шламы были предварительно обработаны на планетарной мельнице в течение 5 мин (активированные пробы). С увеличением времени выщелачивания концентрации ионов металлов возрастает. При соотношении Т:Ж = 1:5 наблюдаются более высокие концентрации ионов никеля и меди в аммиачно-карбонатном растворе, чем при соотношении Т:Ж = 1:10. При нагревании пульпы до 50–60 ºС концентрация ионов никеля в растворе (1,25–1,8 мг/л) ниже, чем при комнатной температуре, что возможно связано с отгонкой аммиака.

Таким образом, в процессе выщелачивания отходов технологическими растворами наибольшее количество меди и никеля извлекается аммиачно-карбонатными растворами и из активированных шламов.

Выводы по главе 3

1. Опасность для окружающей среды представляет содержание мышьяка и тяжелых металлов в веществе отходов в количествах, существенно превышающих ПДК почвы.

2. Шламы имеют сложный комплексный состав, включающий карбонатные, силикатные и алюмосиликатные составляющие, характеризируются повышенным содержанием мышьяка, железа, незначительным количеством серы. Мышьяк в отходах находится в основном в арсенатах металлов: железа, никеля, кобальта, кальция, магния.

3. Высокая концентрация ионов мышьяка в растворах выщелачивания отходов наблюдается на верхнем горизонте, а с глубиной отбора проб до 3 м его количество уменьшается. Так же меняется и концентрация ионов кальция, что может быть связано с образованием малорастворимого арсената кальция. При этом водные растворы выщелачивания меняют слабощелочную среду pH = 8,74 на щелочную среду pH = 9,71.

4. При выщелачивании отходов водой в растворе обнаружено от 0,26 мг/л до 10 мг/л ионов мышьяка, что превышает ПДК воды в 5–200 раз. Из-за высокого

содержания в веществе отходов и подвижности в слабощелочной среде ионы мышьяка переходят в водный раствор в значительных количествах, чем ионы цинка, свинца, железа, кобальта, никеля, меди. Повышенная концентрация ионов мышьяка в водной вытяжке свидетельствует о наличии водорастворимых форм мышьяка в веществе отвалов и вероятности их попадания в окружающую среду.

ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЫШЬЯКА ИЗ ОТХОДОВ

Из приведённого выше обзора [74–75, 93–96, 150, 155–156] следует, что мышьяксодержащие хову-аксынские хвостохранилища представляют серьёзную экологическую опасность региону. В связи с этим актуальным представляется удаление мышьяка из отвалов комбината Тувакобальт**.**

Как уже сообщалось выше, за 20 лет работы комбината накоплено более 1,5 млн. $м^3$ хвостов аммиачно-автоклавного передела и магнезиальной очистки раствора с количеством не менее 40 тыс. тонн мышьяковых материалов с содержанием в среднем 2,8 мас.% мышьяка. В отходах содержание ценных металлов составляют в среднем мас.%: кобальта 0,14; никеля 0,15; меди 0,11. Для использования этих отвалов в качестве техногенного сырья для дальнейшей переработки с получением металлов сначала нужно удалить мышьяк. Для извлечения мышьяка из отвалов комбината была исследована возможность использования метода сульфидизирующего обжига [157].

4.1 Сульфидизирующий обжиг

Термодинамический анализ химизма процесса. В процессе сульфидизирующего обжига отходов могут протекать следующие предполагаемые реакции:

$$Mg_3(AsO_4)_2 + 5S_2 = 3MgS + As_2S_3 + 4SO_2, \quad (14)$$

$$Ca_3(AsO_4)_2 + 5S_2 = 3CaS + As_2S_3 + 4SO_2, \quad (15)$$

$$Fe_3(AsO_4)_2 + 5S_2 = 3FeS + As_2S_3 + 4SO_2, \quad (16)$$

$$Ni_3(AsO_4)_2 + 5S_2 = 3NiS + As_2S_3 + 4SO_2, \quad (17)$$

$$Co_3(AsO_4)_2 + 5S_2 = 3CoS + As_2S_3 + 4SO_2, \quad (18)$$

$$Cu_3(AsO_4)_2 + 5S_2 = 3CuS + As_2S_3 + 4SO_2, \quad (19)$$

$Mg_3(AsO_4)_2 + 10FeS_2 = 10FeS + 3MgS + As_2S_3 + 4SO_2$, (20)

$Ca_3(AsO_4)_2 + 10FeS_2 = 10FeS + 3CaS + As_2S_3 + 4SO_2$, (21)

$Fe_3(AsO_4)_2 + 10FeS_2 = 13FeS + As_2S_3 + 4SO_2$, (22)

$Ni_3(AsO_4)_2 + 10FeS_2 = 10FeS + 3NiS + As_2S_3 + 4SO_2$, (23)

$Co_3(AsO_4)_2 + 10FeS_2 = 10FeS + 3CoS + As_2S_3 + 4SO_2$, (24)

$Cu_3(AsO_4)_2 + 10FeS_2 = 10FeS + 3CuS + As_2S_3 + 4SO_2$. (25)

Для предварительного определения возможности протекания реакций сульфидирования арсенатов был проведен их термодинамический анализ. Зависимость изменения энергии Гиббса (ΔG) реакций арсенатов с серой (14–19) от температуры представлена на рисунке 8.

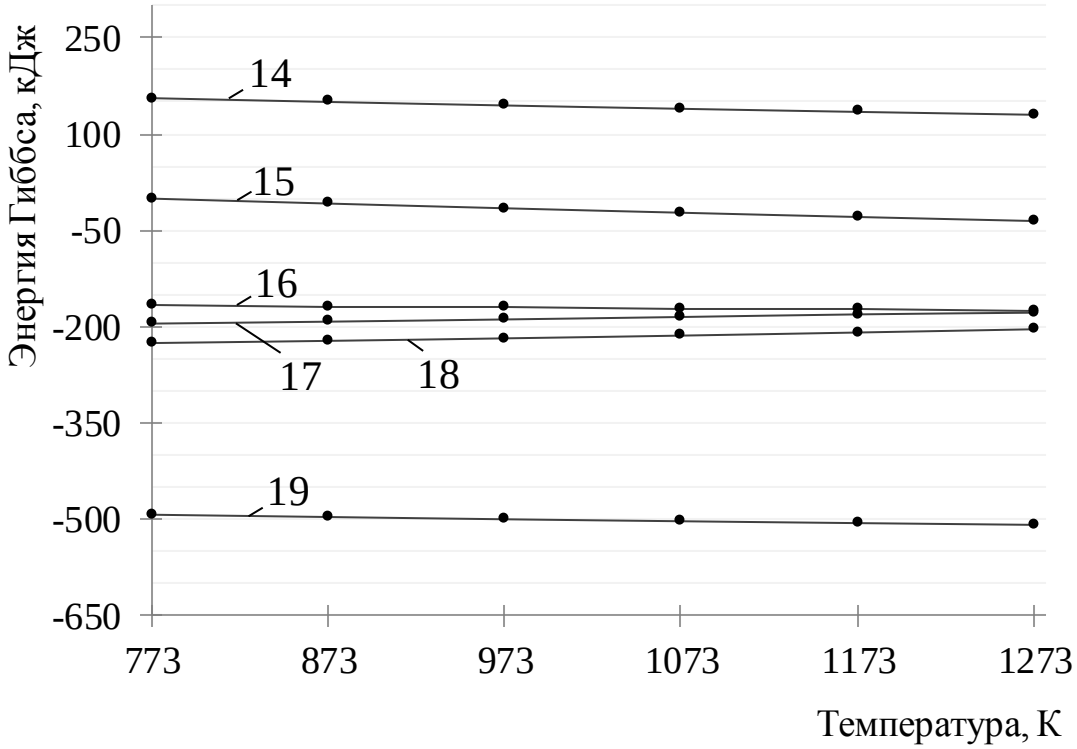


Рисунок 8 – Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры для реакций арсенатов с серой (14–19)

Значение энергии Гиббса реакции арсената магния с серой во всем диапазоне температур положительно, следовательно, реакция термодинамически невозможна. Реакция арсената кальция с серой начинается при температуре 768 К

(ΔG = -0,28 кДж). Остальные реакции термодинамически возможны уже при 298 К. Значение энергии Гиббса реакций становится отрицательнее в ряду $Ca_3(AsO_4)_2$ – $Fe_3(AsO_4)_2$ – $Ni_3(AsO_4)_2$ – $Co_3(AsO_4)_2$ – $Cu_3(AsO_4)_2$. Соответственно наиболее вероятно взаимодействие арсената меди с серой. Реакции арсенатов никеля, кобальта, меди являются экзотермическими, так как значение изменения энтальпии ($\Delta H < 0$) реакций отрицательно. Значение изменения энтальпии ($\Delta H > 0$) реакции арсената кальция с серой во всем диапазоне температур положительно и соответственно реакция имеет эндотермический эффект. На рисунке 9 представлен график зависимость константы равновесия (K_p) от температуры для реакций арсенатов с серой (14–19).

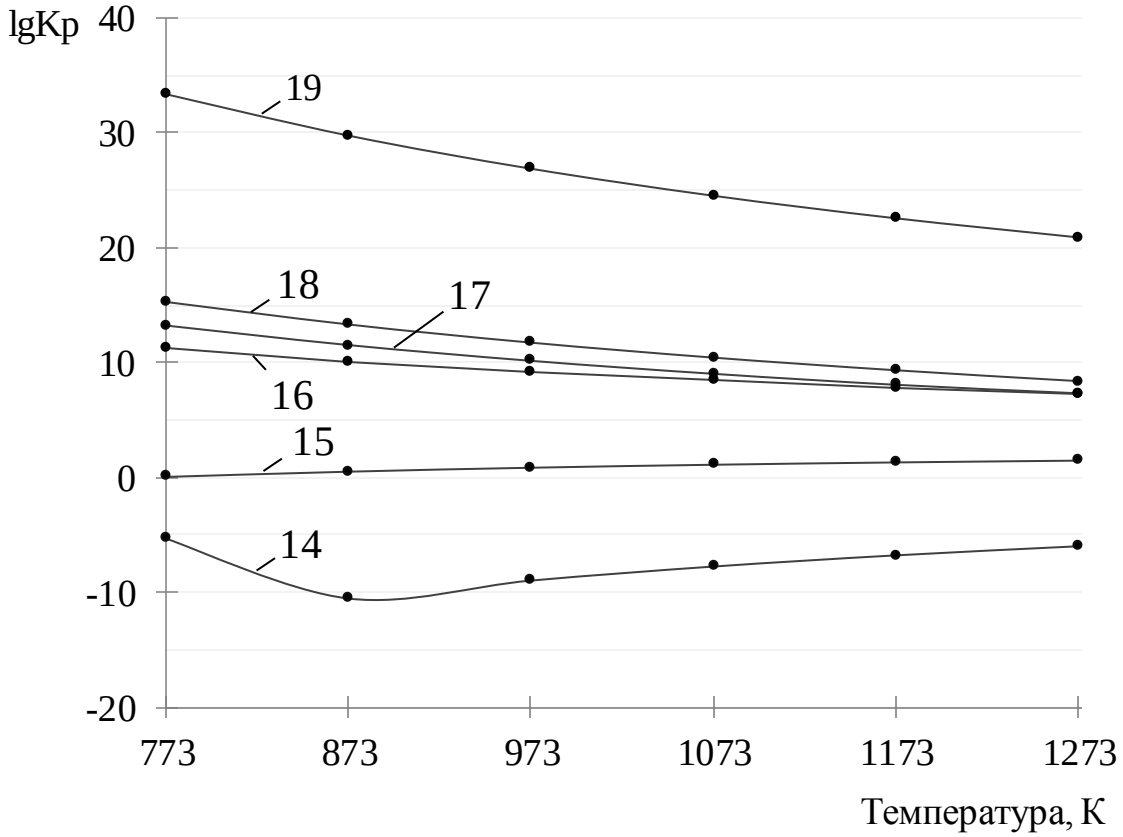


Рисунок 9 – Зависимость константы равновесия от температуры для реакций (14–19)

Зависимость изменения энергии Гиббса (ΔG) реакций арсенатов с пиритом (20–25) от температуры представлена на рисунке 10.

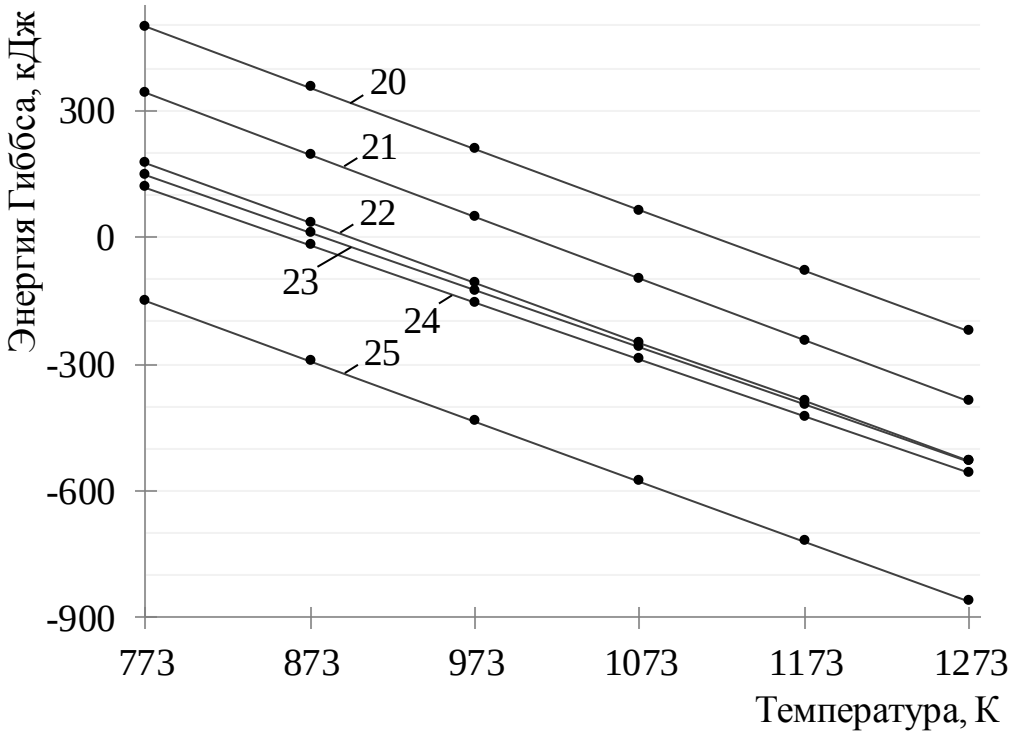


Рисунок 10– Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры для реакций арсенатов с пиритом (20–25)

Температура начала реакции (20) арсената магния с пиритом 1118 К, при этом значение изменения энергии Гиббса составило -0,6 кДж, а в интервале температур 1173–1273 К значения изменения энергии Гиббса составили от -79 до -223 кДж. Реакции 21–25 начинаются при следующих температурах: с арсенатом кальция – при 1008 К (ΔG = -3 кДж), с арсенатом железа – при 898 К (ΔG = -2 кДж), с арсенатом никеля – при 883 К (ΔG = -2,9 кДж), с арсенатом кобальта – при 863 К (ΔG = -5,7 кДж), с арсенатом меди – при 673 К (ΔG = -7,3 кДж).

В реакциях (20–25) арсенатов с пиритом значение изменения энергии Гиббса становится отрицательнее в ряду $Mg_3(AsO_4)_2$ – $Ca_3(AsO_4)_2$ – $Fe_3(AsO_4)_2$ – $Ni_3(AsO_4)_2$ – $Co_3(AsO_4)_2$ – $Cu_3(AsO_4)_2$. Соответственно наиболее вероятно взаимодействие арсената меди с пиритом (реакция 25). Реакции 20–25 являются эндотермическими, так как значение изменения энтальпии ($\Delta H > 0$) реакций положительно и составляет от 1599 до 939 кДж при наибольшей температуре.

На рисунке 11 представлен график зависимости константы равновесия (K_p) от температуры для реакций арсенатов с пиритом (20–25).

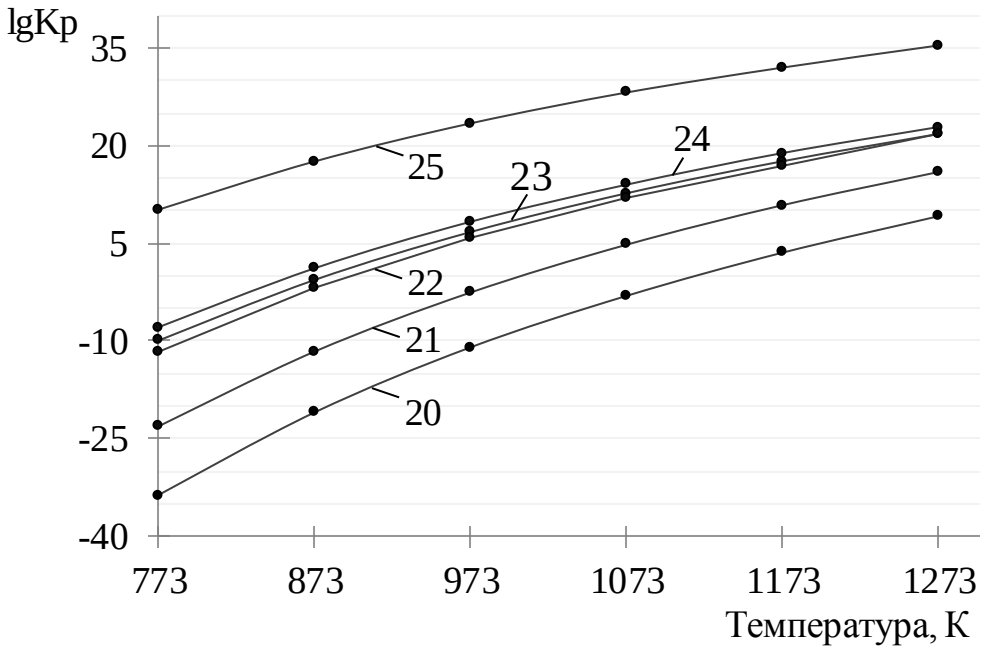


Рисунок 11– Зависимость логарифма константы равновесия от температуры для реакций (20–25)

Для проведения исследований по сульфидизирующему обжигу была отобрана проба отходов, содержащая 4,25–4,4 мас. % As [157]. В качестве сульфидизатора использованы элементная сера и сульфиды железа: пирит (FeS_2), пирротин (FeS), а также смеси серы с одним из сульфидов. В качестве восстановителя в шихту добавляли коксовую мелочь или уголь Каа-Хемского месторождения.

Результаты первого этапа опытов показали, что после сульфидизирующего обжига исходного шлама мышьяк полностью остаётся в огарке как в опытах с подшихтовкой одного восстановителя (кокса, угля), так и в смеси с сульфидизатором. Отмечается лишь некоторое снижение его концентрации (до 3,5 мас. %) при подшихтовке пирротина в соотношении: кек:сульфидизатор = 2:1.

По-видимому, в данном случае сульфидированию мышьяка и его отгонке в виде сульфида из материала препятствует сложный комплексный состав отходов и возможное нахождение мышьяка в отходах преимущественно в виде стойких арсенатных комплексов. Поэтому видимо отходы комбината «Тувакобальт»

трудно подвержены сульфидированию в отличие от промпродуктов свинцово-цинковых производств.

Опыты по сульфидирующему обжигу огарка после предварительного его прокаливания при 950 ºС дали положительные результаты, содержание As снизилось до 0,28–0,88 мас. % (таблица 14).

Таблица 14 – Результаты сульфидизирующего обжига кека после его прокаливания

№ пп	Компоненты, г					T °C	Потеря массы, %	Содержание As после обжига, мас. %
	шлам	сера	пирит	пирротин	уголь			
1	64,78	-	-	-	-	950	21,1	5,23
2*	49,66	-	-	-	-	950	4,5	5,6
3	2,0	1,02	-	1,3	1,0	950	23,1	0,28
4	2,0	-	-	1.1	1,5	950	13,9	0,88
5	2,0	-	1,1	-	1,4	1060	23,5	1,60
6	2,0	0,52	-	-	1,3	1025	31,3	0,46
7	2,0	0,5	0,5	-	1,3	1050	28,7	0,42

* - повторный обжиг в условиях воздушной среды огарка № 1.

Опыты показали, что нижний температурный предел находится в области температур 900–950 ºС (таблица 15).

Таблица 15 – Влияние температуры на сульфидизирующий обжиг огарка

№ пп	Компоненты, г					T ºC	Потеря массы, %	Содержание As после обжига, мас. %
	шлам	сера	пирит	пирротин	уголь			
1	2,0	1,0	-	1,0	1,0	700	16,0	2,30
2	2,0	1,0	-	1,0	1,0	800	20,2	2,10
3	2,0	1,0	-	1,0	1,0	900	-	0,53
4	2,0	1,0	-	1,0	1,0	950	27,2	0,30

Сульфидирование при температурах ниже 900 ºС незначительно снижает содержание мышьяка в огарке.

Таким образом, удаление мышьяка из отвальных шламов комбината «Тувакобальт» посредством сульфидизирующего обжига возможно при осуществлении предварительного прокаливания и последующего сульфидирования материала при температуре 900–950 ºС.

4.2 Технология извлечения мышьяка из отходов, включающая обжиг шлама с карбонатом натрия, последующее водное выщелачивание и осаждение мышьяка в форме сульфида

Хотя приведённые выше исследования по выводу мышьяка из отвалов комбината «Тувакобальт» сульфидизирующим обжигом [157] показали достаточно высокие результаты, тем не менее, данный способ обнаруживает ряд негативных моментов. Так, он результативен при высоких температурах предварительного прокаливания и последующего сульфидирования материала (900–950 ºС), для осуществления данного процесса необходимо специальное огнеупорное и коррозионностойкое оборудование (печь шахтного типа). Данный способ требует специального оборудования не только для нагрева, но и для улавливания получаемых сульфидных возгонов мышьяка и сернистых газов. Поэтому в качестве более перспективного способа для исследования был принят способ низкотемпературного обжига шлама с карбонатом натрия, с последующим водным выщелачиванием огарка с получением кека и арсенатного раствора.

В работах [119–120] проведены опыты по изучению возможности использования обжига в смеси с карбонатом натрия и последующего водного выщелачивания для удаления мышьяка из отходов. В работе [120] показана возможность снижения содержания мышьяка посредством обжига отходов в смеси с карбонатом натрия при 800–850 ºС с 4 мас. % в исходном материале до 0,85–0,92 мас. % в продукте водного выщелачивания.

В продолжение этих исследований была поставлена задача по извлечению мышьяка из отходов в форме сульфида для изготовления необрастающих покрытий морских судов и сооружений. Для ее решения в Тувинском институте комплексного освоения природных ресурсов были выполнены исследования по комбинированной технологии извлечения мышьяка из отвалов, включающей обжиг отходов с карбонатом натрия, водное выщелачивание и осаждение из раствора сульфида мышьяка [158–168].

4.2.1 Исследование процесса обжига и водного выщелачивания огарка с использованием многофакторного эксперимента

Исследование и отработка технологии вывода мышьяка из шлама проводили по следующей схеме: подготовка шихты составов шлам/Na_2CO_3 с соотношением 1:1, шлам/Na_2CO_3/уголь 1:1:0,1; обжиг шихты при 600–860 ºС в течение 1–3 часов; выщелачивание продукта обжига водой при 30–90 ºС, соотношении твердой и жидкой фаз Т:Ж от 1:3 до 1:20 в течение 0,5–1 часа; осаждение мышьяка из полученного арсенатного раствора сульфидом натрия при 25–70 ºС.

В работе по комбинированной технологии в Тувинском институте комплексного освоения природных ресурсов было проведено два этапа исследований. На первом этапе опыты по обжигу проводили при 800–850 ºС, соотношении шлам/карбонат натрия/уголь 1:1:0,1 в течение 3 часов. Для проведения исследований были отобраны пробы отходов из карты-хранилища №1 комбината «Тувакобальт» [158–164]. Компоненты, входящие в состав шихты: шлам, карбонат натрия, уголь измельчали до порошкообразного состояния в отдельности, взвешивали в соотношении 1:1:0,1 (250 г шлама, 250 г карбоната натрия, 25 г угля) и тщательно перемешивали, растирали. Для обжига отбирали 525 г шихты. При температуре 800–850 ºС, продолжительности обжига 3 часа из шихты массой 525 г получен 350 г продукта обжига (огарок), используемый для исследования процесса водного выщелачивания. Структура поверхности частиц огарка представлена на рисунке 12.

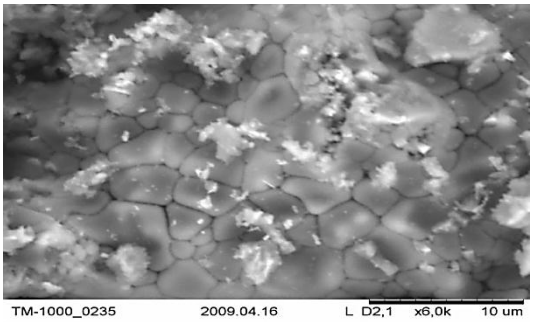


Рисунок 12 – Микроструктура продукта обжига

Из рисунка 12 видно, что частицы огарка имеют гладкую поверхность, на которой заметны образования кристаллов.

Рентгенофазовым анализом установлено, что продукт обжига содержит, мас. %: ортоклаз – 23, карборунд – 26, магнезит – 4, гетит – 3, доломит – 3.

Для определения условий водного выщелачивания огарка был использован факторный эксперимент, в котором были выбраны нижние и верхние фиксированные значения уровней факторов (X_{min}–X_{max}): температура (30–60 ºС), соотношение Т:Ж (1:3–1:5), скорость перемешивания (50–100 об/мин), продолжительность выщелачивания (30–60 мин) [159–160].

Для проведения экспериментов были отобраны пробы огарков, полученных при следующих условиях: температуре 800–850 ºС, продолжительности 3 часа, соотношении шлам/карбонат натрия/уголь = 1:1:0,1. Содержание мышьяка в пробах огарков составило 2,64–2,96 мас. %. Опыты были проведены на лабораторной установке, изображенной на рисунке 1.

Количество мышьяка в продукте водного выщелачивания (С, мас.%) и степень его извлечения в водный раствор (Y, %) были отобраны как функции отклика, зависящие от изменения переменных параметров. Результаты экспериментов приведены в таблице 16.

Таблица 16 – Матрица планирования и результаты опытов

№ опыта	X_1	X_2	X_3	X_4	Содержание As в кеке, мас. %	Степень извлечения As в раствор, %
	t, ºС	Время, мин	Т:Ж	Перемешивание, об/мин		
1	30	30	1:3	50	1,027	73,0
2	60	30	1:3	50	1,029	73,4
3	30	60	1:3	50	1,166	68,1
4	60	60	1:3	50	1,031	72,6
5	30	30	1:5	50	1,075	70,6
6	60	30	1:5	50	0,945	76,3
7	30	60	1:5	50	1,108	70,5
8	60	60	1:5	50	1,002	74,9
9	30	30	1:3	100	1,305	63,3
10	30	60	1:3	100	1,180	67,7

11	60	60	1:3	100	1,110	70,5
12	30	30	1:5	100	1,035	71,7
13	60	30	1:5	100	0,961	75,9
14	30	60	1:5	100	1,139	68,8
15	60	60	1:5	100	1,021	74,4
16	60	30	1:3	100	1,081	71,3

Из таблицы 16 видно, что при увеличении температуры от 30 ºС до 60 ºС и соотношения Т:Ж от 1:3 до 1:5 степень извлечения мышьяка в раствор повышается (оп. 6, 8, 13). При увеличении продолжительности выщелачивания от 30 мин до 60 мин степень извлечения мышьяка в раствор возрастает с 63,3 % до 67,7 % (оп. 9, 10).

Нормирование переменных существенно упрощает планирование эксперимента, обработку его результатов. Тогда матрица планирования эксперимента имеет вид (таблица 17).

Таблица 17 – План эксперимента и результаты вычисления коэффициентов уравнения

№ опыта	X_0	X_1	X_2	X_3	X_4	C, мас.%	Y, %
1	+1	–1	–1	–1	–1	1,027	73,0
2	+1	+1	–1	–1	–1	1,029	73,4
3	+1	–1	+1	–1	–1	1,166	68,1
4	+1	+1	+1	–1	–1	1,031	72,6
5	+1	–1	–1	+1	–1	1,075	70,6
6	+1	+1	–1	+1	–1	0,945	76,3
7	+1	–1	+1	+1	–1	1,108	70,3
8	+1	+1	+1	+1	–1	1,002	74,9
9	+1	–1	–1	–1	+1	1,305	63,4
10	+1	–1	+1	–1	+1	1,180	67,7
11	+1	+1	+1	–1	+1	1,110	70,5
12	+1	–1	–1	+1	+1	1,035	71,9
13	+1	+1	–1	+1	+1	0,961	75,9
14	+1	–1	+1	+1	+1	1,139	68,8
15	+1	+1	+1	+1	+1	1,021	74,2
16	+1	+1	–1	–1	+1	1,081	71,2
b для C b Для Y	1,0759 71,425	-0,05344 2,2	0,01869 -0,5375	-0,04019 1,4375	0,02806 -0,975		

Для обработки экспериментальных данных определяются средние арифметические значения функций отклика (Y) для каждой серии опытов:

$$Y_{i,cp} = \frac{1}{m}\sum_{i=1}^{m} Y_i \quad (26)$$

Рассеяние случайного значения функции Y_i относительно среднего $Y_{i,cp}$ характеризуют дисперсией. Дисперсия случайного значения функции Y_i для генеральной совокупности определяется как среднее значение квадратов отклонений Y_i от $Y_{i,cp}$:

$$S_i^2 = \frac{1}{m\text{-}1}\sum_{i=1}^{m}\left(Y_i - Y_{i,cp}\right)^2 \quad (27)$$

Количество параллельных опытов m = 2.

Для проверки воспроизводимости результатов эксперимента использовали критерий Кохрена ($G_{расч}$). Этот критерий основан на законе распределения отношения максимальной эмпирической дисперсии к сумме всех дисперсий:

$$G_p = \frac{\max S_i^2}{\sum S_i^2} \quad (28)$$

Для содержания мышьяка в кеке выщелачивания расчетное значение критерия Кохрена составило $G_{расч}$ = 0,031752/0,0929445 = 0,341623. Для степени извлечения мышьяка в раствор расчетное значение критерия Кохрена составило $G_{расч}$ = 33,62/106,9 = 0,314499. Полученные числа сравниваются с табличным значением $G_{табл}$ при заданном уровне значимости (5 %), количеству опытов (k = 16) и числу степеней свободы (f = 2–1 = 1). В приложении [153] нет значений соответствующих k = 16, f = 1. Пользуясь линейной интерполяцией, находим значение критерия $G_{табл}$ = 0,4546. Условие воспроизводимости $G_{расч} < G_{табл}$ выполняется, следовательно, результаты можно считать воспроизводимыми, а дисперсии – однородными.

Вычисление коэффициентов уравнения регрессии проведено с помощью метода наименьших квадратов:

$$b_i = \frac{\sum_{i=1}^{N} y_i \cdot x_i}{N} \quad (29)$$

Результаты вычисления коэффициентов уравнения регрессии приведены в таблице 18. Проведя вычисление коэффициентов, получаем следующие уравнения регрессии:

$$C = 1{,}0759 - 0{,}05344 \cdot X_1 + 0{,}01869 \cdot X_2 - 0{,}04019 \cdot X_3 + 0{,}02806 \cdot X_4, \quad (30)$$

$$Y = 71{,}425 + 2{,}2 \cdot X_1 - 0{,}5375 \cdot X_2 + 1{,}4375 \cdot X_3 - 0{,}975 \cdot X_4. \quad (31)$$

Температура (X_1) и соотношение Т:Ж (X_3) являются определяющими параметрами, влияющими на извлечение мышьяка в водный раствор.

Экспериментально полученные и теоретически вычисленные по модельным функциям из уравнений (30) и (31), значения содержания мышьяка в кеке и степени его извлечения в раствор, приведены на рисунках 13 и 14.

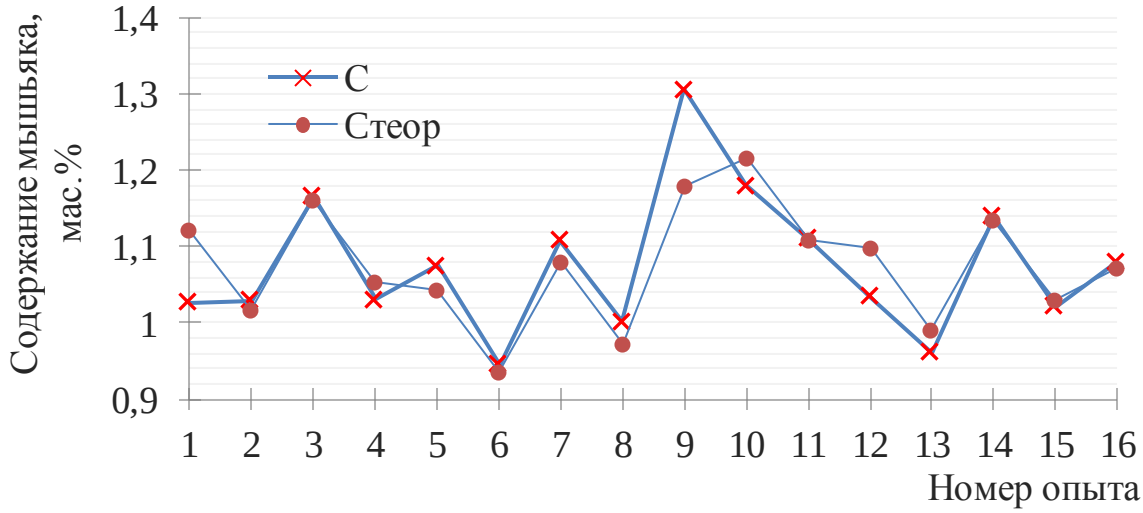


Рис.13. Экспериментальные (С) и теоретические ($C_{теор}$) значения содержания As.

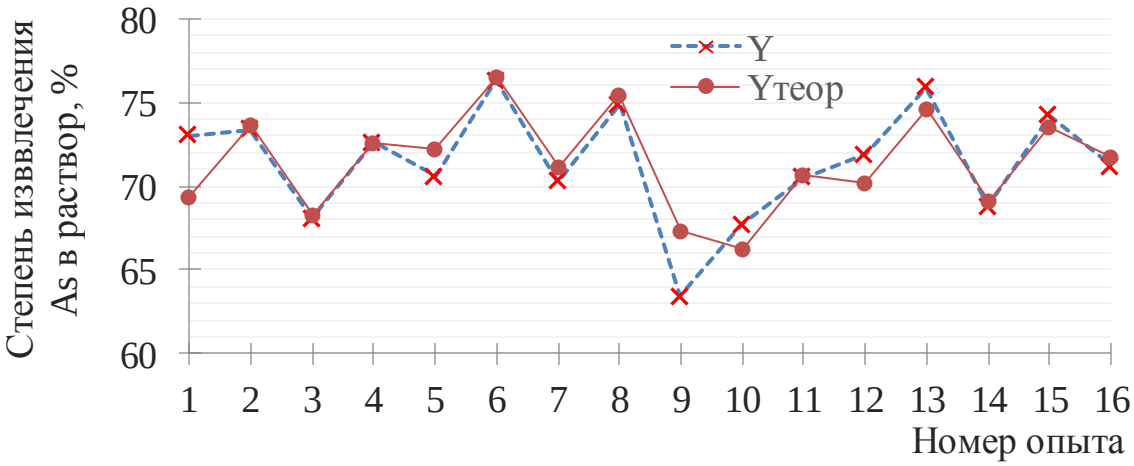


Рис.14. Экспериментальные (Y) и теоретические ($Y_{теор}$) значения степени извлечения мышьяка в раствор.

Проверка значимости уравнений и его коэффициентов проведена с помощью статистических критериев. Значения коэффициента множественной корреляции (R = 0,8481 для содержания мышьяка в кеке и R = 0,874 для степени

его извлечения в раствор) показали, что связь между признаком Y и факторами X_i сильная. Качество построенных моделей характеризует множественный коэффициент детерминации R^2.

Множественный коэффициент детерминации получаем по следующему уравнению:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{16} (Y_i - Y_{теор})^2}{\sum_{i=1}^{16} (Y_i - Y_{сред})^2} \quad (32)$$

Значение коэффициента детерминации $R^2 = 0{,}719$ для содержания мышьяка в кеке и $R^2 = 0{,}764$ для степени его извлечения в водный раствор.

Проверка значимости коэффициентов уравнения регрессии проводим по критерию Стьюдента $t_i = b_i/S_{bi}$. Табличное значение $t_{табл}$ $(n–m–1; \alpha/2) = (11; 0{,}025) = 2{,}201$. Находим стандартную ошибку коэффициента регрессии $S_{bi} = 0{,}0141$ для содержания мышьяка в кеке. Коэффициенты регрессии b_0, b_1, b_3 оказались статистически значимыми на уровне 0,05: $t_0 = 76{,}278 > 2{,}201$; $t_1 = 3{,}788 > 2{,}201$; $t_3 = 2{,}849 > 2{,}201$. Коэффициенты регрессии b_2, b_4 не значимы: $t_2 = 1{,}325 < 2{,}201$; $t_4 = 1{,}989 < 2{,}201$.

Для оценки значимости уравнения множественной регрессии применили F критерий Фишера, значение которого вычисляют по коэффициенту детерминации R^2:

$$F = \frac{R^2}{1–R^2} \cdot \frac{n–m–1}{m} \quad (33)$$

Табличное значение при степенях свободы $k_1 = 4$ и $k_2 = 16–4–1 = 11$, $F_{кр}(4; 11) = 3{,}36$.

Для содержания мышьяка в кеке:

$$F = \frac{0{,}7193}{1\text{-}0{,}7193} \frac{16\text{-}4\text{-}1}{4} = 7{,}05$$

Для степени извлечения мышьяка в раствор:

$$F = \frac{0{,}7638}{1\text{-}0{,}7638} \frac{16\text{-}4\text{-}1}{4} = 8{,}89$$

Так как практическое значение критерия Фишера больше, чем табличное значение, то уравнения регрессии надежны. Значения R^2 = 0,7193 и F=7,05 > 3,36 для содержания мышьяка в кеке, R^2 = 0,7638 и F=8,89 > 3,36 для степени извлечения мышьяка в раствор указывают на достаточно хорошее качество построенных нами регрессионных моделей для описания данных эксперимента.

При увеличении температуры от 30 ºС до 70 ºС и Т:Ж от 1:3 до 1:6 степень извлечения мышьяка в раствор возрастает от 65 % до 76 % (рисунки 15 и 16).

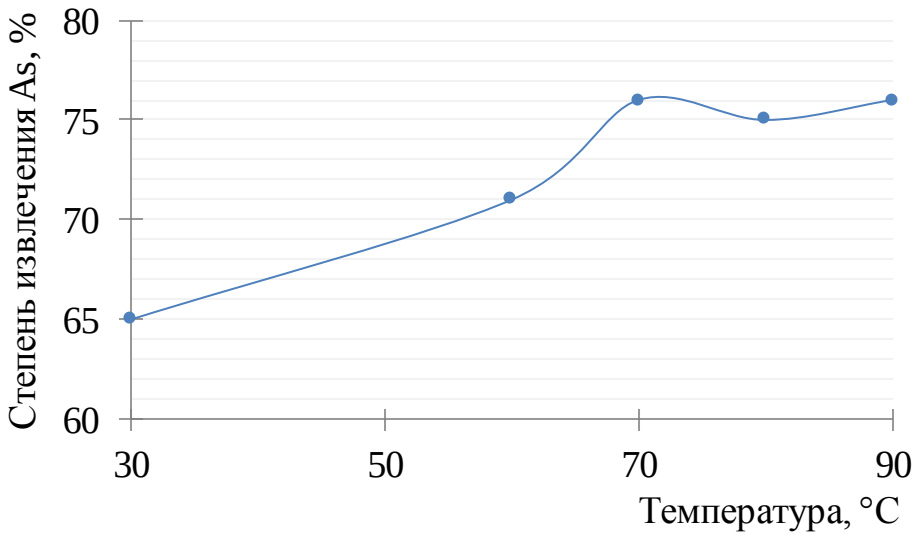


Рисунок 15 – Зависимость степени извлечения As в раствор от температуры выщелачивания

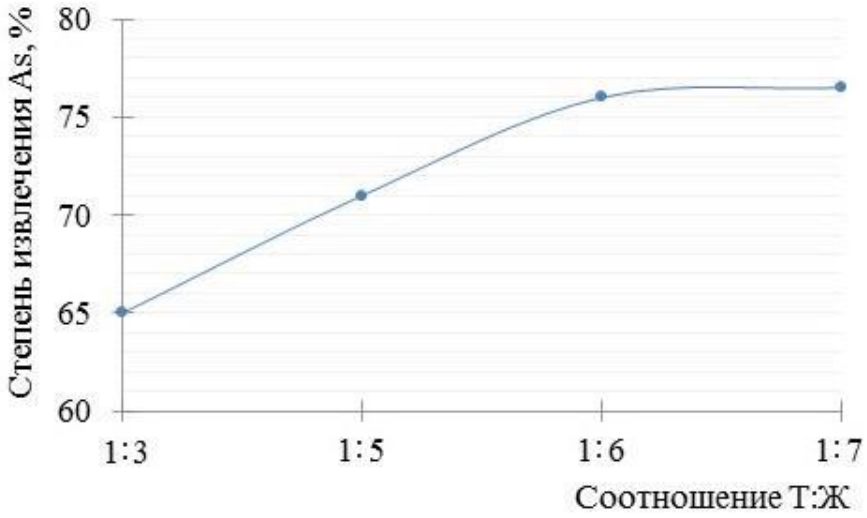


Рисунок 16 – Зависимость степени извлечения As в раствор от Т:Ж

Дальнейшее увеличение температуры до 80–90 ºС и Т:Ж до 1:7 незначительно влияет на степень извлечения мышьяка в раствор.

Результаты опытов по водному выщелачиванию огарков и распределение мышьяка между твердым остатком (кеком) и раствором приведены в таблице 18.

Таблица 18 – Распределение мышьяка по продуктам водного выщелачивания

Масса огарка, г	Содержание As в огарке		Условия		Масса кека, г	Содержание As в кеке		Содержание As в растворе	
	мас. %	кол-во, г	Т ºС	Т:Ж		мас. %	кол-во, г	кол-во, г	% к исходному содержанию
50	2,64	1,32	60	1:5	33	0,98	0,32	1,0	75,7
100	2,9	2,9	70	1:20	67,8	1,01	0,68	2,2	76,4
200	2,88	5,77	80	1:5	129	0,98	1,26	4,5	78,1
200	2,88	5,77	80	1:5	143	1,02	1,47	4,3	74,5
200	2,79	5,59	80	1:5	138	0,93	1,28	4,3	77
200	2,79	5,59	80	1:5	131	0,91	1,19	4,4	78,7
200	2,79	5,59	80	1:5	138	1,01	1,39	4,2	75

Из таблицы 18 видно, что в процессе водного выщелачивания большая часть мышьяка переходит в раствор. В растворе обнаружено мышьяка до 78 % от содержания в исходных пробах. В результате опытов по водному выщелачиванию огарка при температуре 80 ºС, соотношении Т:Ж = 1:5, продолжительности выщелачивания 1 час степень извлечения мышьяка в раствор в среднем составила 76 %. Содержание мышьяка снижалось с 2,8 мас.% в исходном материале до 0,9–1 мас.% в продукте водного выщелачивания. При этом ионы кобальта (0,57 мг/л), никеля (0,88 мг/л), меди (0,35 мг/л) переходят в водный раствор в незначительных количествах. Структура поверхности частиц продукта выщелачивания представлена на рисунке 17.

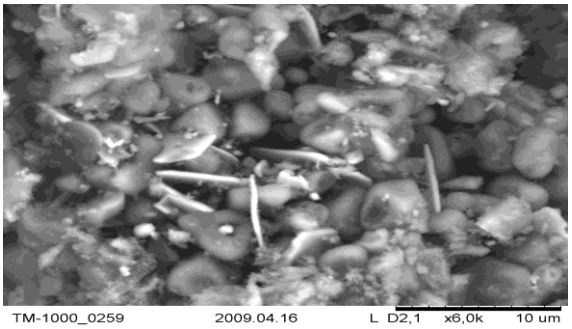


Рисунок 17 – Структура продукта выщелачивания

Рентгенофазовый анализ показал, что в образце продукта водного выщелачивания имеются ортоклаз (30 мас. %), доломит (24 мас. %), гетит (4 мас. %), кварц (1 мас. %).

Таким образом, при исследовании водного выщелачивания огарка, полученного в результате обжига при 800–850 ºС, соотношении шлам/карбонат натрия/уголь 1:1:0,1 в течение 3 часов, с использованием многофакторного эксперимента, построены уравнения линейной регрессии, адекватно описывающие процесс. При следующих условиях водного выщелачивания огарка: температуре 70 ºС, соотношении Т:Ж = 1:6, продолжительности 1 час содержание мышьяка снижается с 3 мас.% в исходном материале до 0,9–1 мас.%, а степень его извлечения в раствор составила 76 %.

4.2.2 Исследование процесса осаждения сульфида мышьяка из раствора

Из раствора выщелачивания мышьяк сульфидом натрия в кислой среде переводится в сульфид мышьяка по реакции:

$$2Na_3AsO_4 + 5Na_2S + 16HCI = As_2S_5 + 16NaCI + 8H_2O. \quad (34)$$

Термодинамический анализ показал, что реакция осаждения сульфида мышьяка протекает в интервале температур 25–100 ºС, имеет экзотермический эффект (таблица 19).

Таблица 19 – Значения ΔH, ΔS, ΔG, lgK_p реакции (34) при различных температурах

t, ºС	ΔH, кДж	ΔS, Дж/К	ΔG, кДж	lgK_p
25	-1231	809	-1473	258
50	-1257	725	-1492	241
60	-1267	694	-1499	235
70	-1277	665	-1506	229
100	-1308	579	-1524	213

Для определения условий проведения процесса осаждения сульфида мышьяка из раствора были проведены опыты в интервале температур 25–70 ºС [158, 162].

Исходным раствором, используемым для исследований, служил раствор выщелачивания, который получен в реакторе опытно-промышленной установки (температура 70 ºС, соотношение Т:Ж = 1:4, продолжительность выщелачивания 30 мин). Концентрация ионов мышьяка в растворе составила 5,78 г/л.

Осаждение сульфида мышьяка из раствора при температуре 25 ºС проводили на лабораторной установке, изображенной на рисунке 2. Для опытов отбирали 200 мл исходного арсенатного раствора. Стехиометрически необходимое количество реагента рассчитывали согласно уравнению реакции (34).

Масса мышьяка в растворе объемом 200 мл составляет: m = 5,78 г/л · 0,2 = 1,16 г As. В пересчете на $2Na_3AsO_4$ составляет: m = 1,16 · 416/150 = 3,28 г Na_3AsO_4.

Стехиометрически необходимое количество реагента Na_2S составляет:

m = 3,28 · 390/416 = 3,075 г Na_2S СНК.

V = m/C = 3,075/0,12 = 25,6 мл Na_2S (12 %-ной концентрации).

Сначала в раствор добавляли 25,6 мл сульфида натрия (12 %-ной концентрации), что составляет стехиометрически необходимое количество (СНК). Смесь перемешивали со скоростью около 200–250 об/мин. Нейтрализацию смеси реагирующих веществ проводили соляной кислотой (30 %-ной концентрации). Примерно через 16–20 мин после начала смешивания реагирующих веществ при pH = 3 образуется желтый осадок сульфида мышьяка. На нейтрализацию смеси до pH = 3, при котором образуется желтый осадок сульфида мышьяка, ушло до 79 мл раствора соляной кислоты.

Путем проверки на полноту осаждения установили избыток реагента сульфида натрия. Расход реагента сульфида натрия изменяли от стехиометрического количества до избытка 80 % от СНК с шагом изменения

параметра 10 %. Для проверки полноты осаждения отбирали 5 мл пульпы, фильтровали, в полученный фильтрат добавляли несколько капель раствора сульфида натрия. Если выпадал желтый осадок, значит осаждение неполное, поэтому в реакционную смесь добавляли 2,56 мл раствора сульфида натрия, что составляет 10 % от СНК.

Через 10 минут снова отбирали пульпу для проверки на полноту осаждения и так повторяли до 8–10 раз. Только после шестого или седьмого добавления 2,56 мл сульфида натрия, желтого осадка не образовалось, значит произошло полное осаждение мышьяка из раствора. На полное осаждение мышьяка ушло 15,36–17,92 мл раствора сульфида натрия или избыток реагента 60–70 % от СНК. Общий объем раствора сульфида натрия составил 41–43,5 мл. После полного осаждения мышьяка пульпу фильтровали на фарфоровой воронке Бюхнера под вакуумом. При температуре 25 ºС после фильтрования образуется мутный бесцветный фильтрат. Осадок сульфида мышьяка промывается дважды горячей водой, высушивается при комнатной температуре.

Осаждение сульфида мышьяка из раствора в интервале 50–70 ºС проводили с использованием термостата, колбы с реакционной смесью, перемешивающего устройства, капельной воронки с кислотой (рисунок 3). При температурах 50–70 ºС после фильтрации пульпы образуется прозрачный бесцветный фильтрат. Результаты опытов представлены в таблице 20.

Таблица 20 – Результаты опытов по осаждению сульфида мышьяка

№ опыта	Т ºС	Объем раствора, мл	Объем Na_2S, мл	pH	Объем HCl, мл	Объем фильтрата, мл	Масса осадка, г
1	25	200	41	3	73	229	3,4
2	25	200	43,5	3	73,7	222	2,9
3	50	200	41	3	73	244	3,8
4	50	200	43,5	3	78	250	4,1
5	70	200	43,5	3	79	250	3,7

Концентрация мышьяка в фильтрате при различных температурах процесса представлена в таблице 21.

Таблица 21 – Концентрация As в фильтрате при различных температурах

№ опыта	Т °С	Избыток Na_2S от СНК, %	Содержание As в осадке, мас.%	Содержание As в фильтрате, г/л	Степень осаждения, %
1	25	60	32,08	0,41	91,9
2	25	70	33,32	0,50	90,4
3	50	60	48,62	0,023	99,5
4	50	70	31,48	0,028	99,4
5	70	70	39,52	0,46	90,1

Из таблицы 21 видно, что низкая концентрация ионов мышьяка в фильтрате (0,023–0,028 г/л) наблюдается при температуре 50 °С. На рисунке 18 представлен график зависимости степени осаждения сульфида мышьяка от температуры.

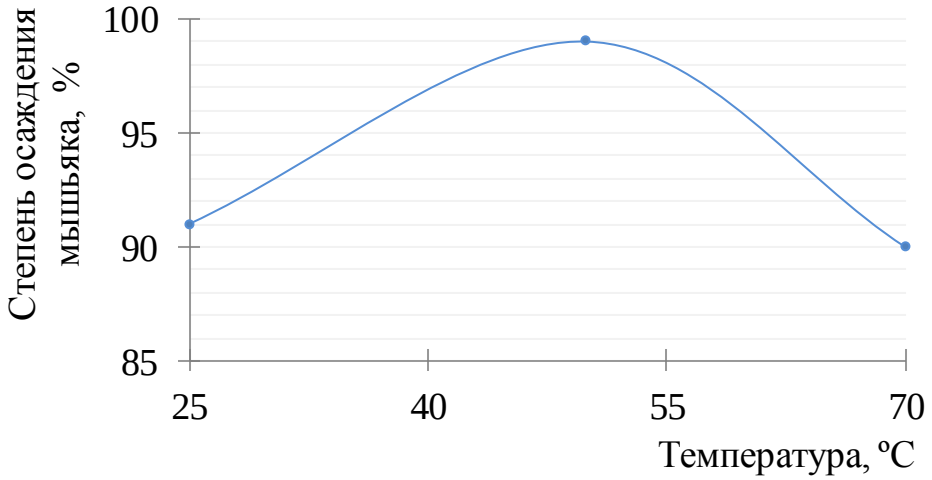


Рисунок 18 – Зависимость степени осаждения сульфида мышьяка из раствора от температуры

Из рисунка 18 видно, что при температуре 50 °С отмечена наибольшая степень осаждения (99,5 %) сульфида мышьяка из раствора. В результате опытов были определены оптимальные условия осаждения сульфида мышьяка из арсенатного раствора: температура 50 °С и необходимый избыток сульфида натрия 60–70 % от СНК. Схема осаждения сульфида мышьяка из арсенатного раствора представлена на рисунке 19.

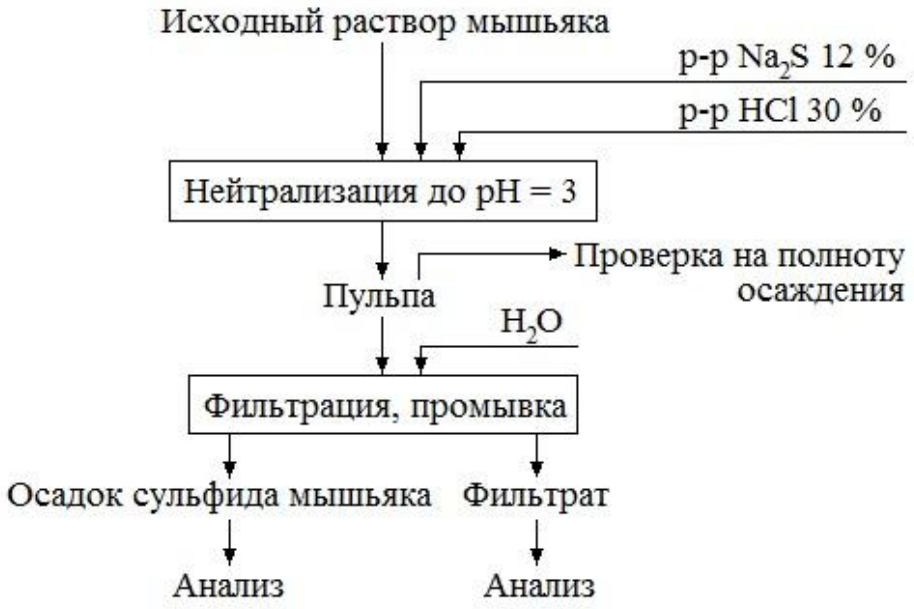


Рисунок 19 – Схема осаждения сульфида мышьяка из раствора

Таким образом, в процессе осаждения мышьяка из раствора при температуре 50 ºС и избытке сульфида натрия (60–70 % от стехиометрически необходимого количества) путем нейтрализации до pH = 3 получен сульфид мышьяка со степенью осаждения 99,5 %. Концентрация ионов мышьяка в фильтрате составила 0,023–0,028 г/л. Содержание мышьяка в полученном осадке составило в пределах 31–48 мас.%.

4.2.3 Очистка арсенатного раствора от мышьяка замораживанием

При очистке раствора от мышьяка использовали замораживание [163]. Исследование состава арсенатного раствора (проба №1), полученного в реакторе опытно-промышленной установки, показало, что с течением времени при комнатной температуре концентрация ионов мышьяка в растворе снизилась с 5,8 г/л до 2,2 г/л (таблица 22).

Таблица 22 – Химический состав арсенатного раствора и фильтрата, г/л

№ пробы	AsO_4^{3-}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Fe^{3+}	HCO_3^-	CO_3^{2-}	SO_4^{2-}	Cl^-	SiO_2
1	2,2	0,35	0,39	0,0003	68,6	12	1,3	0,85	0.004
2	0,0015	0,25	0,21	0,013	0,76	0	1,7	78	0,018

При комнатной температуре 25 ºС в растворе наблюдается образование белого осадка, что возможно и приводило к снижению концентрации ионов As. Раствор выщелачивания является сильнощелочным (pH = 11,9) из-за высокой концентрации ионов гидрокарбонатов и карбонатов.

Проба №2 предсталяет собой фильтрат, который получен после фильтрации пульпы в процессе осаждения сульфида мышьяка из раствора выщелачивания. Фильтрат имеет кислую среду (pH = 2,1). Анализ показал, что с течением времени при комнатной температуре концентрация ионов As в фильтрате снизилась с 0,023 г/л до 0,0015 г/л, что видимо связано с выпадением в осадок мышьяка.

Для снижения концентрации ионов мышьяка раствор выщелачивания замораживали при низких температурах от -5 до -17 ºС. В результате замораживания раствора объемом 300 мл при температуре -17 ºС, продолжительности 3 часа получены 17 г белого осадка и 242 мл фильтрата. Исследование состава фильтрата после замораживания показало, что концентрация ионов мышьяка значительно уменьшилась и составила 0,13 мг/л. Микроструктура осадка представлена на рисунке 20.

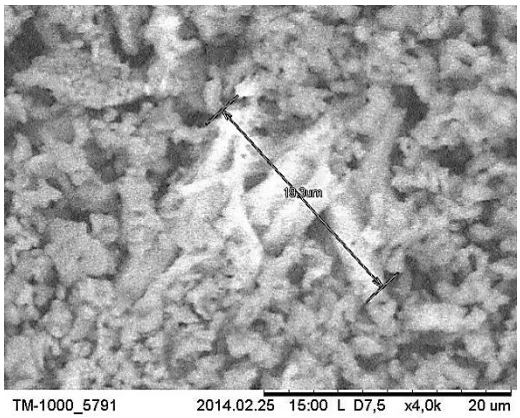


Рисунок 20 – Микроструктура осадка

Состав осадка представлен частицами арсената натрия и соды. Арсенатный раствор, полученный в результате водного выщелачивания огарка при 80 ºС, Т:Ж = 1:5 в течение 1 часа, также подвергался замораживанию при разных температурах от -5 ºС до -11 ºС, продолжительности 5 часов. Очищенный от мышьяка раствор можно использовать для выщелачивания огарков.

Таким образом, в результате процесса замораживания раствора выщелачивания концентрация ионов мышьяка уменьшается с 2,2 г/л до 0,13 мг/л, что связано с переходом мышьяка в содовый осадок.

4.2.4 Укрупненные испытания комбинированной технологии в аппаратах установки гидрохимической переработки сырья

На основании данных лабораторных исследований на последующем этапе работы были проведены укрупненные испытания данной схемы переработки отвалов Хову-Аксы с выводом мышьяка в малотоксичную форму сульфида. Технология включает следующие операции:

1. Подготовка шихты:

- измельчение до порошкообразного состояния в отдельности составляющих шихты; отходов, соды, каменного угля Каа-Хемского месторождения;
- приготовление шихты состава: шлам, сода, каменный уголь с соотношением 1:1:0,1.

2. Обжиг шихты в муфельной печи:

- обжиг шихты при 600–850 ºС в течение 3 часов.

3. Выщелачивание продукта обжига водой с получением кека и арсенатного щелочного раствора:

- растворение продукта обжига в воде при 70 ºС с соотношением Т:Ж 1:4 в течение 30 мин;
- фильтрование пульпы на нутч-фильтре;
- промывание твердого остатка горячей водой;
- высушивание твердого остатка в сушильном шкафу при 100 ºС.

4. Осаждение мышьяка из полученного арсенатного раствора сульфидом натрия:

- нагревание раствора в реакторе до 50 ºС;
- введение в раствор реагента сульфида натрия;
- кислотная обработка реакционной смеси до pH=3 с осаждением сульфида мышьяка;
- фильтрование пульпы на нутч-фильтре;
- промывка осадка горячей водой;
- высушивание осадка при комнатной температуре.

При обжиге шихты массой 29,4 кг с соотношением шлам/карбонат натрия/уголь = 1:1:0,1 (14 кг шлама, 14 кг карбоната натрия, 1,4 кг угля), температуре 800–850 ºС, продолжительности обжига 3 часа был получен продукт обжига массой 20 кг.

Процесс водного выщелачивания огарка был апробирован в укрупненном масштабе на опытно-промышленной установке гидрохимической переработки минерального и техногенного сырья на научно-производственной базе ТувИКОПР СО РАН (рисунок 21).

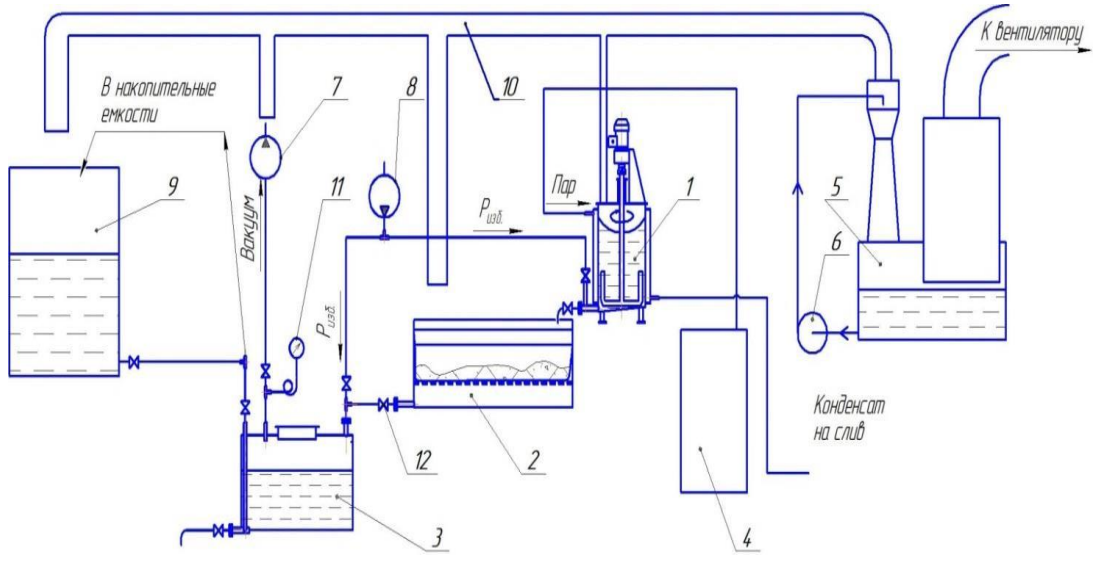


Рисунок 21 – Схема опытно-промышленной установки гидрохимической переработки минерального и техногенного сырья:

1 – реактор с мешалкой и паровой рубашкой; 2 – нутч-фильтр; 3 – ресивер; 4 – парогенератор; 5 – пылегазоулавливатель; 6 – насос химический центробежный;

7 – насос вакуумный; 8 – компрессор; 9 – накопительная емкость; 10 – вентиляционный короб; 11 – манометр; 12 – краны шаровые

В реактор с перемешивающим устройством заливали 80 л воды, производили нагрев воды до температуры 70 ºС, загружали 20 кг огарка [164]. Продолжительность выщелачивания 0,5 часа. Пульпу сливали для фильтрации на нутч-фильтр под вакуумом. Отфильтрованный арсенатный раствор передавливается из ресивера в накопительную емкость. Твердый остаток (кек) на фильтре промывали нагретой в реакторе водой (2-хкратная промывка). Образуется 13 кг высушенного продукта водного выщелачивания с содержанием мышьяка 0,7 мас. %. Проведенные опыты показали высокую воспроизводимость лабораторных результатов.

Полученные лабораторные результаты по осаждению сульфида мышьяка были апробированы также на опытно-промышленной установке гидрохимической переработки сырья. Для этого в реактор с мешалкой заливали 35 л арсенатного раствора, нагревали раствор до температуры 50 ºС и добавляли 7,5 л сульфида натрия (12 %-ной концентрации), 11 л соляной кислоты (30 %-ной) до pH = 3. Выдерживали пульпу при температуре 50 ºС и при перемешивании в течение 1 часа. После полного осаждения мышьяка из раствора пульпу сливали для фильтрации на нутч-фильтр под вакуумом. Фильтрат отделяется, собирается в накопительной емкости. Объем фильтрата 45 л. Осадок на фильтре промывали дважды горячей водой. Масса влажного осадка сульфида мышьяка 4 кг. Полученный осадок высушивали при комнатной температуре или при температуре 40 ºС в сушильном шкафу. После высушивания масса осадка составила 0,9 кг.

Для изучения растворимости в воде мышьяка была отобрана 50 г пробы полученного осадка сульфида мышьяка и проведено его растворение в дистиллированной воде при соотношении твердой и жидкой фаз Т:Ж = 1:5. Концентрация ионов мышьяка в растворе через двое суток не превышала 0,1 мг/л.

Результаты рентгенофлуоресцентного анализа показали, что в осадке кроме сульфида мышьяка присутствует диоксид кремния.

Схема извлечения мышьяка из отвалов комбината «Тувакобальт» путем обжига отходов с карбонатом натрия, последующего водного выщелачивания огарка и осаждения из раствора сульфида мышьяка представлена на рисунке 22.



Рисунок 22 – Схема извлечения мышьяка из отвалов комбината «Тувакобальт»

Таким образом, при укрупненных испытаниях процесса водного выщелачивания огарка на опытно-промышленной установке при 70 ºС, Т:Ж = 1:4 в течение 30 мин содержание мышьяка в кеке снижается до 0,7 мас. %.

Разработанная схема осаждения сульфида мышьяка из раствора при температуре 50 ºС и избытке сульфида натрия (60–70 % от стехиометрически необходимого количества) апробирована в укрупненном масштабе на опытно-промышленной установке с высокой воспроизводимостью лабораторных результатов.

4.3 Совершенствование процессов комбинированной технологии

Для дальнейшего снижения содержания мышьяка в продукте выщелачивания и повышения степени извлечения мышьяка в раствор были изучены такие технологические параметры как температура и продолжительность обжига, соотношение в шихте шлам/карбонат натрия, температура выщелачивания, соотношение твердой и жидкой фаз [165–168].

4.3.1 Исследование поведения мышьяка в процессе обжига отходов с карбонатом натрия и водного выщелачивания

Для изучения возможности проведения низкотемпературного обжига были отобраны пробы отходов из хвостохранилища №5. Предварительные опыты по низкотемпературному обжигу отходов были проведены при температурах 600–800 ºС в течение 1; 1,5; 3 часов, соотношениях шлам/карбонат натрия 1:1, 1:2,5 и шлам/карбонат натрия/уголь 1:1:0,1 [165]. Опыты по водному выщелачиванию огарка были проведены на лабораторной установке, изображенной на рисунке 1.

Исходная проба шлама имела состав (мас. %): As – 4,43; Co – 0,04; Ni – 0,04; Cu – 0,07; Ca – 21,1; Fe – 9,06. Результаты опытов представлены в таблице 23.

Таблица 23 – Результаты обжига шлама с карбонатом натрия и последующего водного выщелачивания огарка

№ пп	Т ºС	Время обжига час	Компоненты шихты, г			Водное выщелачивание			Содержание As в кеке, мас. %	Степень извлечения As в раствор, %
			шлам	сода	уголь	ТºС	Т:Ж	время час		
1	600	1	8	8	-	70	1:10	0,5	1,44	72,4
2	600	3	8	8	-	70	1:10	0,5	1,47	83,0
3	640	1	8	24	-	70	1:10	0,5	1,12	86,4
4	640	3	8	8	-	70	1:10	0,5	1,35	85,5
5	700	1,5	8	8	-	70	1:10	0,5	1,2	84,4

6	700	3	8	8	-	70	1:10	0,5	1,27	83,5
7	740	1,5	8	8	-	70	1:10	0,5	0,73	90,5
8	800	1	8	8	-	70	1:10	0,5	1,14	85,5
9	800	3	21	21	2,1	70	1:7	1	1,42	76,8
10	700	1	8	8	-	70	1:10	0,5	1,2	84,0
11	700	1	8	8	0,8	70	1:10	0,5	0,78	89,9
12	700	1	8	8	-	80	1:30	1	1,03	78,8
13	700	1,5	8	8	0,8	80	1:30	1	0,71	92,2
14	740	1,5	8	8	0,8	80	1:30	1	0,74	92,0
15	700	1,5	25	25	2,5	80	1:25	1	0,99	88,3
16	700	1,5	70	70	7	80	1:6	1	0,85	89

С увеличением температуры до 740 ºС содержание мышьяка в кеке водного выщелачивания снижается до 0,73 мас. % (п.1–7). При 800 ºС содержание As в продукте выщелачивания возрастает.

При температуре 700 ºС, соотношении шлам/Na_2CO_3 1:1 и времени обжига 1; 1,5 и 3 часа, содержание As продукте выщелачивания возрастает и достигает соответственно 1,03; 1,2 и 1,3 мас. % (п. 5–6, 12). При 800 ºС и продолжительности обжига равным 1; 3 часа, содержание мышьяка в кеке достигает соответственно 1,14; 1,42 мас. % (п. 8–9). При 700, 800 ºС для соотношения шлам/карбонат натрия 1:1 низкое содержание As в продукте выщелачивания отмечено при времени обжига 1 час, а при 740 ºС – 1,5 часа.

При перемешивании шихты в процессе обжига содержание мышьяка в продукте выщелачивания не снижается (п. 10). При добавке угля в шихту при температуре 700 ºС, продолжительности обжига 1 час содержание As в кеке уменьшалось до 0,78 мас. % (п. 11), а при времени 1,5 часа – до 0,71 мас. % (п. 13). Содержание As в продукте выщелачивания возрастает при увеличении высоты шихты более 1 см (п. 15) и неполном перемешивании шихты перед проведением обжига (п. 16).

В таблице 24 представлены результаты определения содержания элементов в продукте обжига.

Таблица 24 – Содержание элементов в огарке, мас.%

№ пп	As	Co	Ni	Cu	Ca	Fe
1	4,63	0,08	0,08	0,09	-	-
2	4,36	0,05	0,05	0,09	-	-
3	3,87	0,07	0,07	0,11	-	-
4	4,45	0,06	0,05	0,09	-	-
5	4,65	0,05	0,04	0,09	-	-
6	4,24	0,05	0,05	0,09	-	-
7	4,45	0,06	0,05	0,09	18,3	7,96
8	4,59	0,05	0,04	0,09	17,7	8,07
9	3,82	0,05	0,05	0,09	17,1	8,9
10	4,25	0,06	0,04	0,09	17,5	8,02
11	4,51	0,06	0,04	0,09	17,6	8,33
12	-	-	-	-	-	-
13	4,41	0,06	0,05	0,09	17,8	8,47
14	4,30	0,06	0,05	0,09	17,6	8,34
15	4,41	0,06	0,05	0,09	18,2	8,5
16	3,79	0,05	0,04	0,08	-	-

- содержание элементов не определялось.

Содержание As в продукте обжига составило в среднем 4,4 мас. %. Результаты анализа позволяют сделать вывод о том, что в процессе обжига мышьяк не возгоняется, а остается в огарке. Это происходит за счет того, что при спекании с карбонатом натрия весь мышьяк, находящийся в отходах переводится в пятивалентную форму и связывается в кристаллическую структуру арсената натрия. Однако, при увеличении продолжительности обжига от 1 до 3 ч содержание мышьяка в огарке уменьшается с 4,63 мас. % до 4,36 мас. % (п. 1–2), с 4,65 мас. % до 4,24 мас. % (п. 5–6), с 4,59 мас. % до 3,82 мас. % (п. 8–9). При увеличении температуры от 700 ºС до 800 ºС отмечено некоторое уменьшение содержания мышьяка в огарке от 4,7 мас. % до 4,5 мас. %. При избытке карбоната натрия также наблюдается снижение содержания мышьяка в огарке до 3,87 мас. %, при неполном перемешивании компонентов шихты – до 3,79 мас. % (п.16), что возможно связано с незначительным улетучиванием мышьяка при данных условиях. Содержание Ca, Fe в продукте обжига снижается, а концентрация Cu, Co, Ni возрастает. В таблице 25 представлены результаты распределения As по продуктам выщелачивания.

Таблица 25 – Распределение As по продуктам водного выщелачивания

№ пп	Содержание As в шламе		Содержание As в кеке			Содержание As в растворе	
	мас. %	кол-во, мг	мас. %	кол-во, мг	% к исходному содержанию в шламе	кол-во, мг	% к исходному содержанию в шламе
1	4,43	354,4	1,44	97,9	27,6	256,5	72,4
2	4,43	354,4	1,47	60,3	16,9	294,1	83,0
3	4,43	354,4	1,12	48,2	13,58	306,2	86,4
4	4,43	354,4	1,35	51,3	14,47	303,1	85,5
5	4,43	354,4	1,20	55,2	15,57	299,2	84,4
6	4,43	354,4	1,27	58,4	16,48	296	83,5
7	4,43	354,4	0,73	33,5	9,45	320,9	90,5
8	4,43	354,4	1,14	51,3	14,47	303,1	85,5
9	4,43	956	1,42	220	23	736	76,8
10	4,43	354,4	1,2	56,4	15,91	298	84,0
11	4,43	354,4	0,78	35,8	10,1	318,6	89,8
12	4,43	354,4	1,03	75,2	21,21	279,2	78,8
13	4,43	354,4	0,71	27,7	7,81	326,7	92,2
14	4,43	354,4	0,74	28,1	7,93	326,3	92,0
15	4,43	1107	0,99	129	11,6	978	88,3
16	4,43	3080	0,85	334	10,8	2746	89

Из таблицы 25 видно, что в водный раствор переходит большая часть As до 92 % от исходного содержания.

Таким образом, в процессе обжига шихты мышьяк концентрируется в огарке, а при последующем водном выщелачивании огарка до 92 % мышьяка переходит в раствор. Наибольшая степень извлечения мышьяка в раствор отмечена при температуре 740 ºС для шихты с соотношением компонентов шлам/карбонат натрия 1:1, при 700 ºС для трехкомпонентной шихты шлам/карбонат натрия/уголь 1:1:0,1 и продолжительности обжига 1,5 часа.

4.3.2 Исследование технологических параметров обжига и выщелачивания при извлечении мышьяка в раствор

При проведении процессов обжига и выщелачивания исследованы такие технологические параметры, как температура и продолжительность обжига, соотношение в шихте шлам/карбонат натрия, температура выщелачивания, соотношение твердой и жидкой фаз Т:Ж [166].

Термодинамический анализ реакций арсенатов с карбонатом натрия. В процессе обжига шлама с карбонатом натрия могут протекать следующие предполагаемые реакции:

$$Ca_3(AsO_4)_2 + 3Na_2CO_3 = 2Na_3AsO_4 + 3CaO + 3CO_2, \quad (35)$$

$$2AlAsO_4 + 3Na_2CO_3 = 2Na_3AsO_4 + Al_2O_3 + 3CO_2, \quad (36)$$

$$Mg_3(AsO_4)_2 + 3Na_2CO_3 = 2Na_3AsO_4 + 3MgO + 3CO_2, \quad (37)$$

$$Ni_3(AsO_4)_2 + 3Na_2CO_3 = 2Na_3AsO_4 + 3NiO + 3CO_2, \quad (38)$$

$$Co_3(AsO_4)_2 + 3Na_2CO_3 = 2Na_3AsO_4 + 3CoO + 3CO_2, \quad (39)$$

$$Fe_3(AsO_4)_2 + 3Na_2CO_3 = 2Na_3AsO_4 + Fe_3O_4 + 2CO_2 + CO, \quad (40)$$

$$Cu_3(AsO_4)_2 + 3Na_2CO_3 = 2Na_3AsO_4 + 3CuO + 3CO_2, \quad (41)$$

$$2FeAsO_4 + 3Na_2CO_3 = 2Na_3AsO_4 + Fe_2O_3 + 3CO_2. \quad (42)$$

Расчеты величин изменений энергий Гиббса реакций выполнялись различными методами по известным уравнениям Гиббса-Гельмгольца, Темкина-Шварцмана и с использованием программы HSC Chemistry 6.0. Зависимость изменения энергии Гиббса реакций взаимодействия арсенатов с карбонатом натрия (35–42) от температуры представлена на рисунке 23.

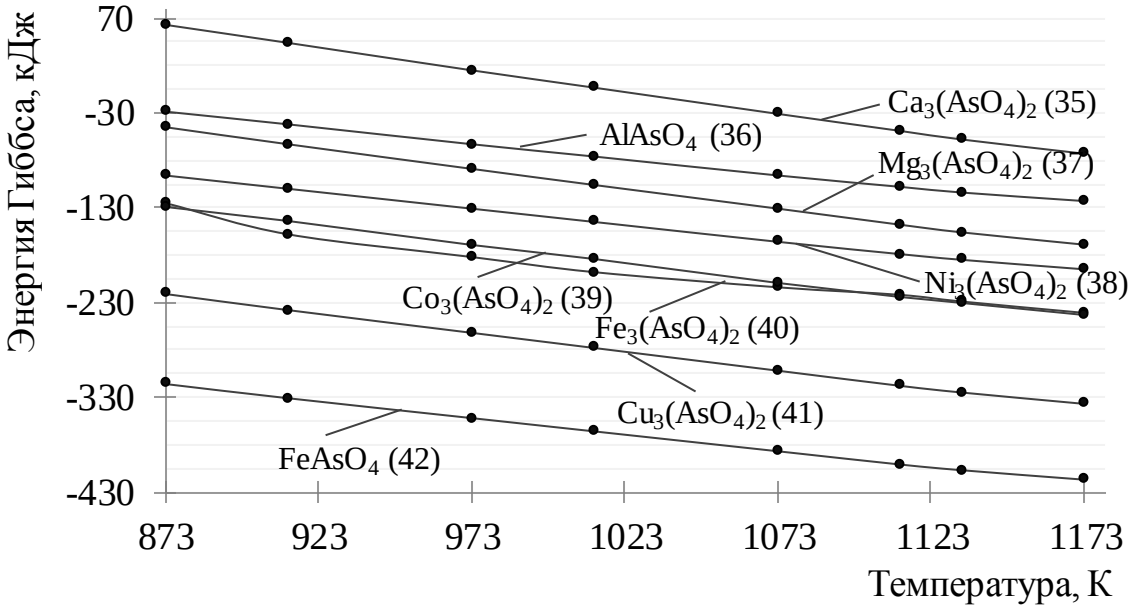


Рисунок 23 – Зависимость изменения энергии Гиббса (ΔG) от температуры для реакций арсенатов с карбонатом натрия (35–42)

Значение изменения энергии Гиббса становится отрицательнее в ряду $Ca_3(AsO_4)_2$ – $AlAsO_4$ – $Mg_3(AsO_4)_2$ – $Ni_3(AsO_4)_2$ – $Co_3(AsO_4)_2$ – $Fe_3(AsO_4)_2$ – $Cu_3(AsO_4)_2$ – $FeAsO_4$. При 1013 К все арсенаты в указанном ряду взаимодействуют с карбонатом натрия с образованием растворимого продукта Na_3AsO_4: изменение энергии Гиббса (ΔG) для данных реакций составляет -3,3; -76; -106; -145; -182; -185; -278; -366 кДж, соответственно. Наиболее вероятна реакция арсената железа (III) с карбонатом натрия. При 1173 К изменение энергии Гиббса (ΔG) для вышеуказанного ряда реакций составляет -73; -123; -168; -194; -241; -244; -337; -417 кДж, соответственно.

Величины изменения энергии Гиббса (ΔG) реакций свидетельствуют о вероятности взаимодействия арсенатов с карбонатом натрия в широком интервале температур. Реакция арсената железа (III) с карбонатом натрия возможна при 298 К (ΔG = -87 кДж). Остальные реакции начинаются при более высоких температурах: при 398 К – реакция арсената меди (ΔG = -8 кДж); при 568 К – реакция арсената железа (II) (ΔG = -0,9 кДж); при 598 К – арсената кобальта (ΔG = -5 кДж); при 618 К – арсената никеля (ΔG = -0,25 кДж); при 778 К – арсената

магния (ΔG = -2,6 кДж); при 793 К – арсената алюминия (ΔG = -0,7 кДж); при 1013 К – арсената кальция (ΔG = -3,3 кДж).

В интервале температур 873–1173 К тепловые эффекты для реакций взаимодействия арсенатов с карбонатом натрия (35–41) являются эндотермическими, для реакции арсената железа (III) с карбонатом натрия (42) – экзотермическим (таблица 26).

Таблица 26 – Значения ΔH (кДж) реакций арсенатов с карбонатом натрия (35–42)

Т, К	ΔH реакций (35–42), кДж							
	(35)	(36)	(37)	(38)	(39)	(40)	(41)	(42)
873	484	273	341	218	241	231	141	-0,15
913	481	269	338	215	237	229	138	-2,7
973	475	264	332	208	231	225	132	-6,7
1013	471	259	327	203	226	221	127	-11
1073	464	251	320	195	219	214	119	-19
1113	458	246	314	189	213	208	114	-24
1133	366	154	222	97	121	116	22	-116
1173	361	148	217	91	115	111	17	-121

Изменение константы химического равновесия ($К_р$) реакций (35–42) в интервале температур 873–1173 К показано на рис. 24.

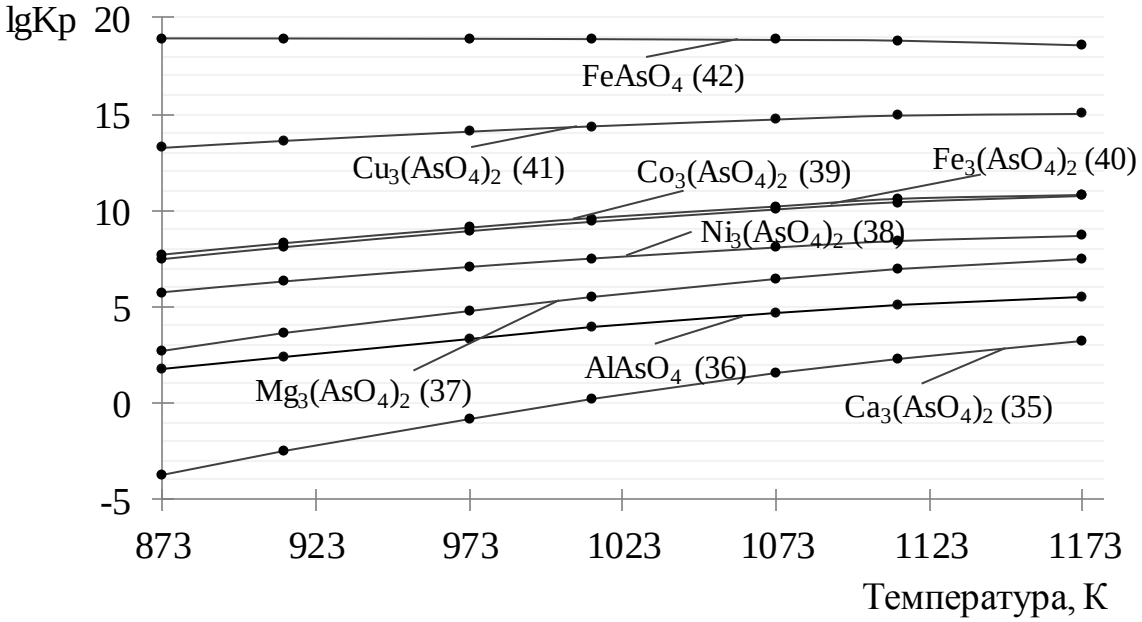


Рисунок 24 – Зависимость константы равновесия от температуры для реакций (35–42)

С ростом температуры увеличивается вероятность смещения химического равновесия в направлении образования продуктов реакций. Начиная с температуры 1013 К, наибольший темп смещения равновесия имеет реакция взаимодействия арсената кальция $Ca_3(AsO_4)_2$ с карбонатом натрия. Остальные реакции при температурах более 1013 К имеют меньший темп смещения. Поэтому, вероятнее всего, реакция взаимодействия арсената кальция с карбонатом натрия вносит наибольший вклад в образование Na_3AsO_4 в области температур 1013 К.

Для исследования и установления равновесного распределения компонентов изучаемых систем при обжиге отходов была использована компьютерная программа HSC Chemistry, выполняющая расчеты равновесных составов химических систем при различных температурах процесса.

На рисунке 25 представлена диаграмма равновесного распределения компонентов в процессе обжига шихты в арсенатной фазе.

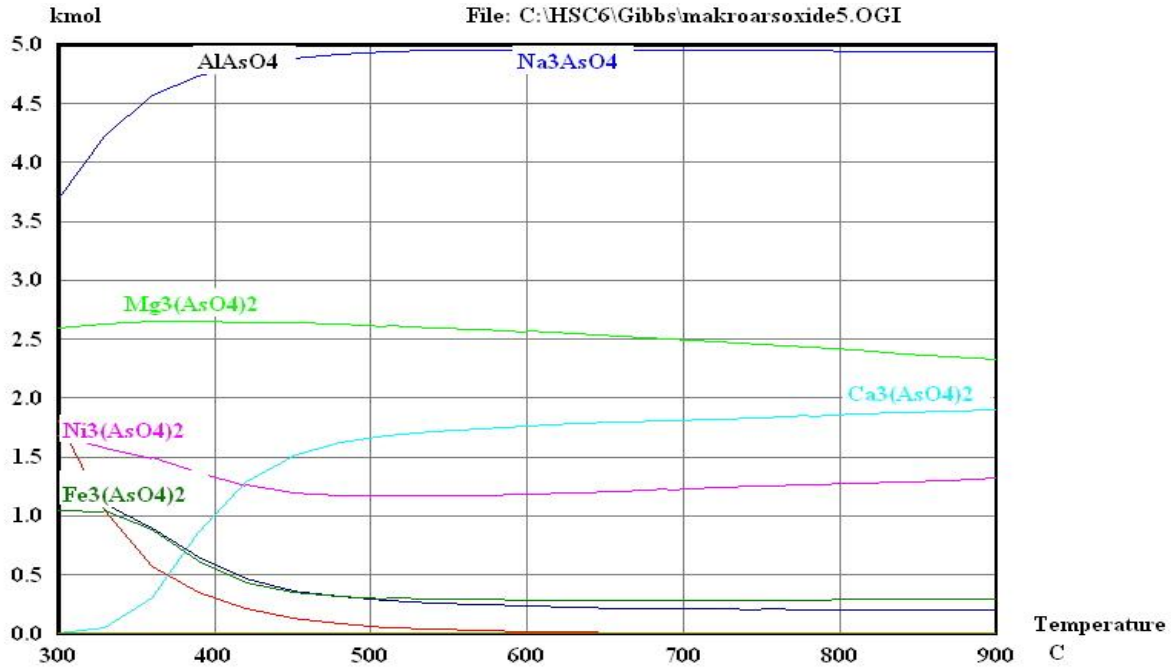


Рисунок 25 – Диаграмма равновесного распределения компонентов обжига отходов в арсенатной фазе

Заметно, что в интервале температур 600–900 ºС в составе малорастворимых арсенатов преобладает $AlAsO_4$, далее в порядке уменьшения содержаний следуют $Mg_3(AsO_4)_2$, $Ca_3(AsO_4)_2$, $Ni_3(AsO_4)_2$, $Fe_3(AsO_4)_2$, $Co_3(AsO_4)_2$. На диаграмме равновесные содержания арсенатов железа (III), меди не отображены в виду их малых количеств: в интервале температур 600–900 ºС их количества увеличиваются и составляют $1{,}8\cdot10^{-8}$–$3{,}0\cdot10^{-4}$; $3{,}4\cdot10^{-7}$–$4{,}5\cdot10^{-5}$ кмоль, соответственно.

Видно, что равновесное содержание растворимого продукта Na_3AsO_4, увеличиваясь в интервале 300–600 ºС до максимального значения, сохраняется неизменным при дальнейшем росте температуры. Содержание $Mg_3(AsO_4)_2$ убывает в интервале температур 400–900 ºС вследствие протекания реакции взаимодействия арсената магния с карбонатом натрия; возможно также разложение арсената магния на оксиды магния и мышьяка. Характер изменения равновесного содержания реагента $Ca_3(AsO_4)_2$ иной, с ростом температуры обжига его содержание возрастает до максимального (1,7 кмоль) к 600 ºС. Это может свидетельствовать о протекании в системе реакций, в которых образуется арсенат кальция, например: $CaO + As_2O_5 \rightarrow Ca_3(AsO_4)_2$. В соответствии с данными работы [154] арсенат кальция может образоваться при взаимодействии арсената железа (II) с кальцитом. Уменьшение равновесного содержания $Fe_3(AsO_4)_2$ при температурах 360–630 ºС связано с его разложением на арсенат кальция, оксиды Fe_2O_3, Fe_3O_4. При температурах от 750 ºС до 900 ºС содержание арсената железа (II) возрастает вследствие протекания обратной реакции.

Равновесные содержания $Ni_3(AsO_4)_2$, $Co_3(AsO_4)_2$ при температурах обжига 300–550 ºС убывают вследствие их взаимодействия с карбонатом натрия. Содержание арсената никеля начинает возрастать при температурах выше 550 ºС, что по всей видимости связано с вкладом обратной реакции 38. Карбонат натрия расходуется практически полностью (согласно стехиометрии реакций) при температуре не выше 600 ºС.

На рисунке 26 представлена диаграмма равновесного распределения компонентов в процессе обжига отходов в оксидной фазе.

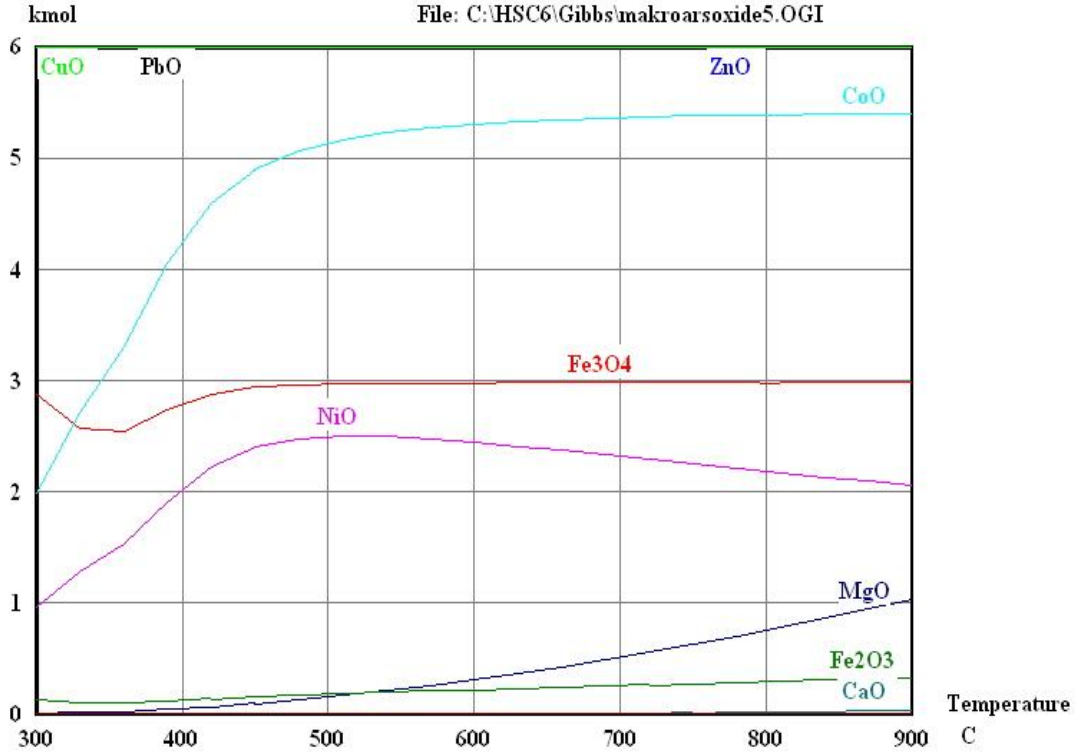


Рисунок 26 – Диаграмма равновесного распределения компонентов обжига отходов в оксидной фазе

Из рисунка 26 видно, что до температуры порядка 550–600 ºС в системе происходит накопление NiO, CoO, Fe_3O_4. При температурах выше от 600 ºС содержание оксида никеля убывает в результате протекания обратной реакции с образованием арсената никеля. Равновесное содержание оксида магния растет по мере увеличения температуры обжига. Содержание оксида меди достигает предельного значения и остается постоянным до 900 ºС.

На рисунке 27 представлена диаграмма равновесного распределения карбонатов, силикатов, кварца в процессе обжига отходов.

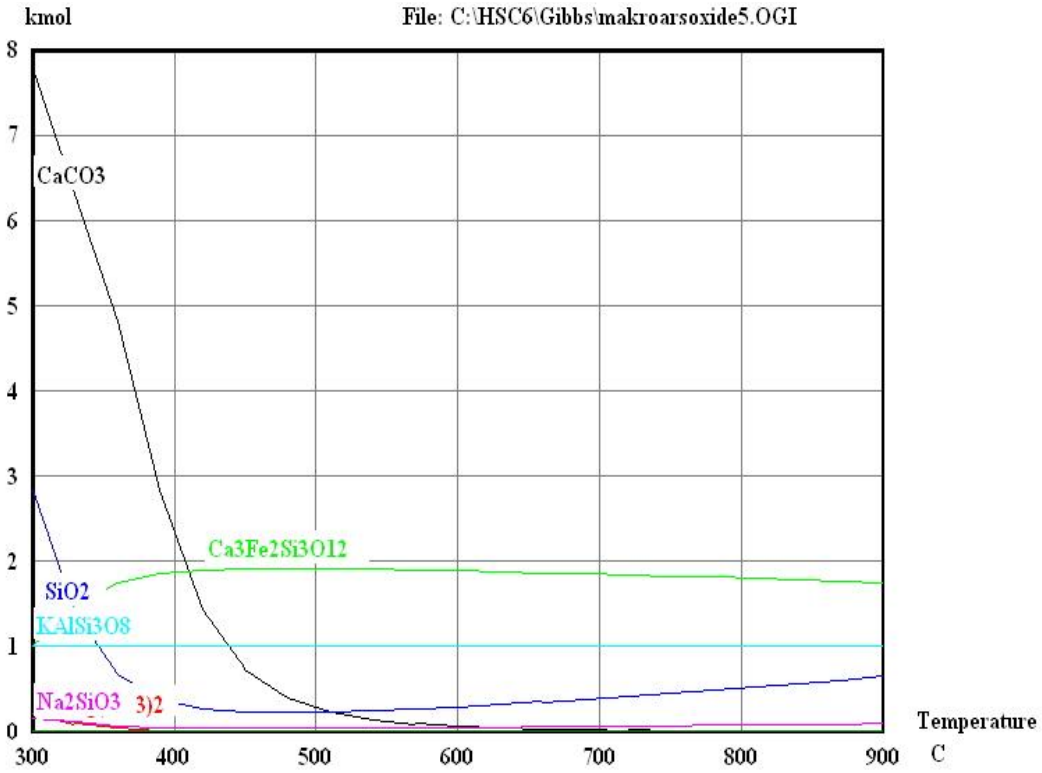


Рисунок 27 – Изменение равновесных количеств карбонатов, кварца, силикатов при обжиге в зависимости от температуры обжига

Кальцит ($CaCO_3$) разлагается при температурах выше 600 ºС с образованием оксида кальция и углекислого газа. При повышении температуры от 600 ºС количество андрадита $Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$ уменьшается, а содержание SiO_2 возрастает. В процессе обжига отходов с карбонатом натрия образуются растворимые в воде силикаты щелочных металлов.

В соответствии с реакциями (35–42) стехиометрически необходимое количество реагента карбоната натрия равно 3 моль. Для определения влияния содержания реагента на результаты обжига количество карбоната натрия изменяем от 2,5 до 3,5 моль, что соответствует некоторому недостатку реагента и избытку сверх стехиометрически необходимого количества. Диаграмма равновесного распределения веществ в зависимости от количества карбоната натрия для большинства реакций (35–42) одинакова (рисунок 28).

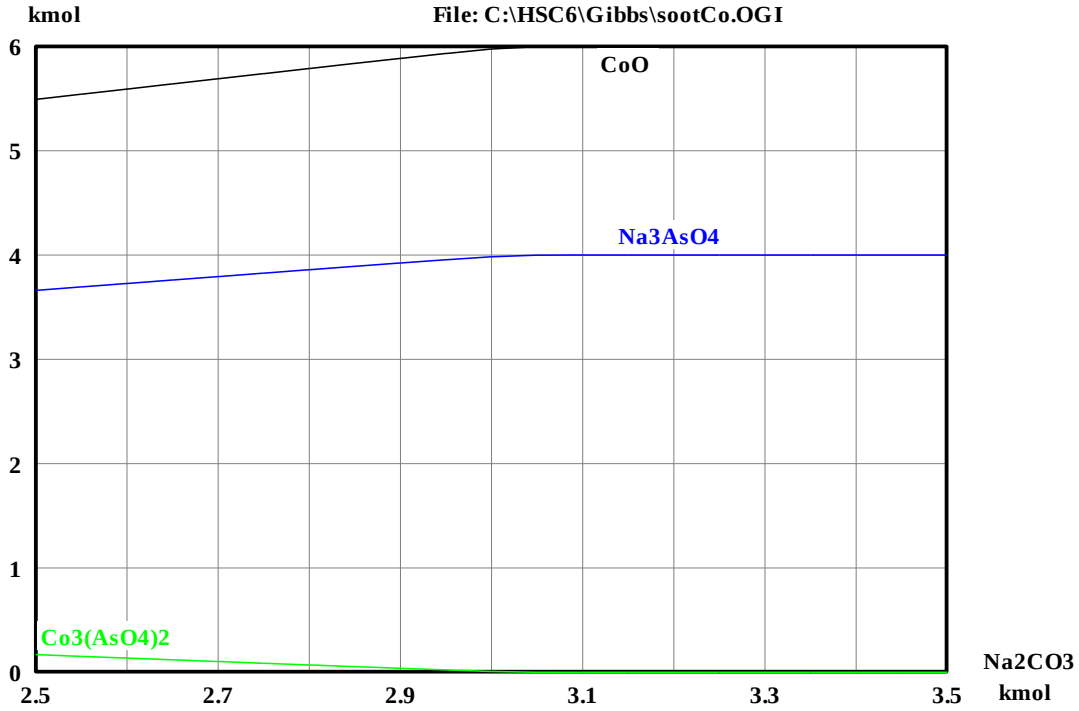


Рисунок 28 – Изменение равновесных количеств веществ в зависимости от количества карбоната натрия

Увеличение количества карбоната натрия сверх стехиометрически необходимого не влияет на количество растворимого продукта Na_3AsO_4. В области, в которой количество карбоната натрия меньше стехиометрически необходимого для реакции, в системе остается небольшая часть малорастворимого арсената.

Исследование параметров обжига и выщелачивания. Для определения температуры обжига опыты проведены при 600–840 ºС для шихты с соотношением компонентов шлам/карбонат натрия 1:1 и при 600–860 ºС для трехкомпонентной шихты шлам/карбонат натрия/уголь 1:1:0,1 с изотермической выдержкой в течение 1,5 ч [165]. Выщелачивание огарка водой проводили при 80 ºС в течение 1 часа, соотношении Т:Ж 1:10. В твердом остатке выщелачивания определяли остаточное содержание мышьяка. Исходная средняя проба отвального шлама содержит 4,43 мас.% мышьяка.

Результаты опытов показали, что наибольшая степень извлечения мышьяка в раствор от 85 до 91 % достигается при 740 ºС для шихты шлам/карбонат натрия

1:1 и в интервале температур 640–740 ºС для трехкомпонентной шихты шлам/карбонат натрия/уголь 1:1:0,1 (рисунки 29 и 30).

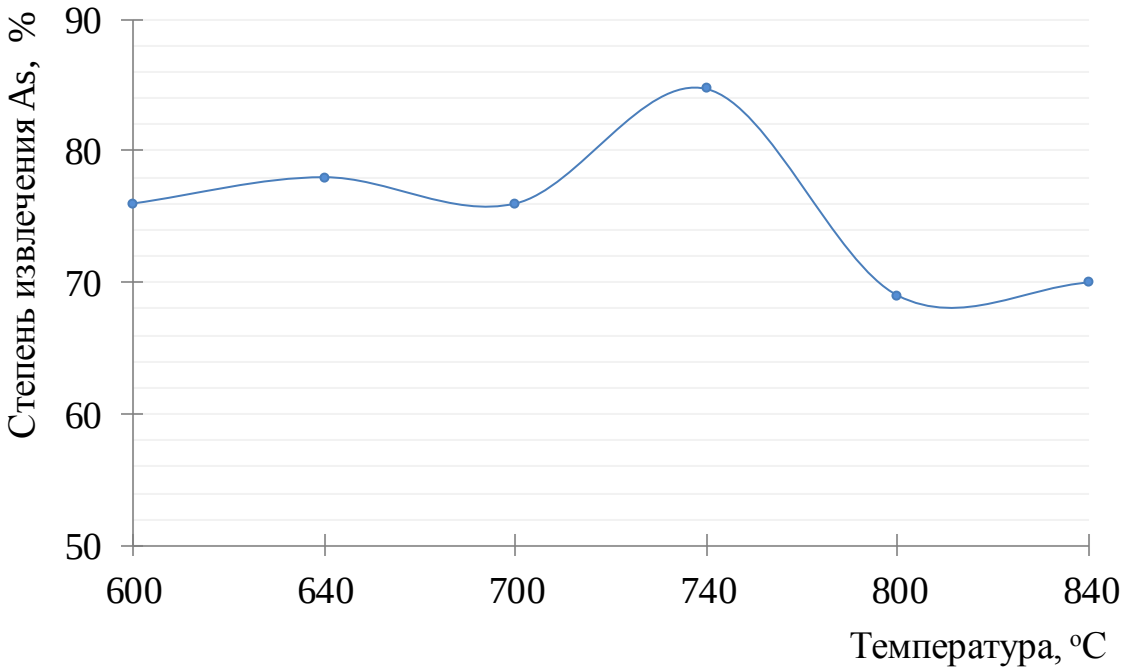


Рисунок 29 – Зависимость степени извлечения мышьяка в раствор температуры обжига для соотношения шлам/карбонат натрия 1:1

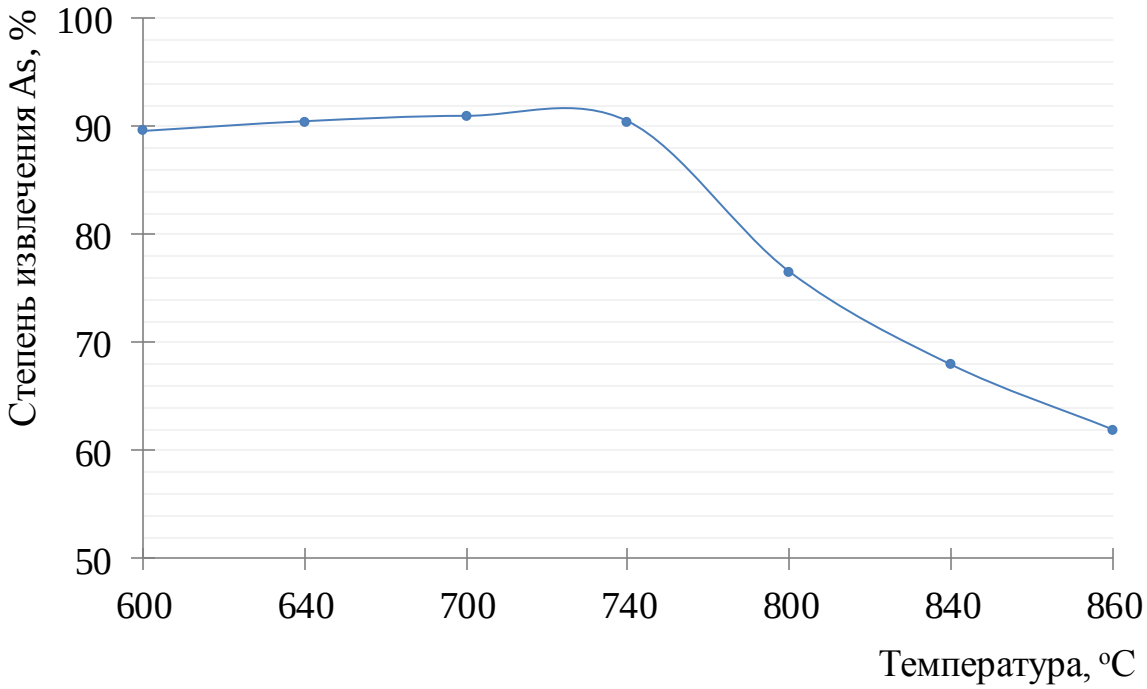


Рисунок 30 – Зависимость степени извлечения мышьяка в раствор от температуры обжига для соотношения шлам/карбонат натрия/уголь 1:1:0,1

Максимальное извлечение мышьяка в водорастворимую форму при 740 ºС согласуется с термодинамическими данными. Добавка угля в шихту положительно влияет на перевод мышьяка в растворимую форму, предотвращая образование устойчивого арсената железа (III) – скородита. Мышьяк в отходах присутствует в основном в виде арсената железа (II) – симплезита. Взаимодействие арсената железа (II) с карбонатом натрия и углеродом протекает по реакции:

$$Fe_3(AsO_4)_2 + 3Na_2CO_3 + C = 2Na_3AsO_4 + Fe_3O_4 + CO_2 + 3CO. \quad (43)$$

Реакция взаимодействия арсената железа (II) с карбонатом натрия и углеродом термодинамически возможна при 688 К (ΔG = -1,9 кДж), имеет эндотермический эффект (ΔH = 408 кДж). В интервале температур 873–1173 К значения изменения энергии Гиббса составили от -111 до -279 кДж.

Из рисунков 29 и 30 видно, что с повышением температуры от 800 до 860 ºС степень извлечения мышьяка в раствор понижается до 62 %, что связано с образованием малорастворимых арсенатов. Рентгенофазовый анализ огарка, полученного при 860 ºС, соотношении шлам/карбонат натрия/уголь 1:1:0,1, подтвердил образование малорастворимых арсенатов (рисунок 31).

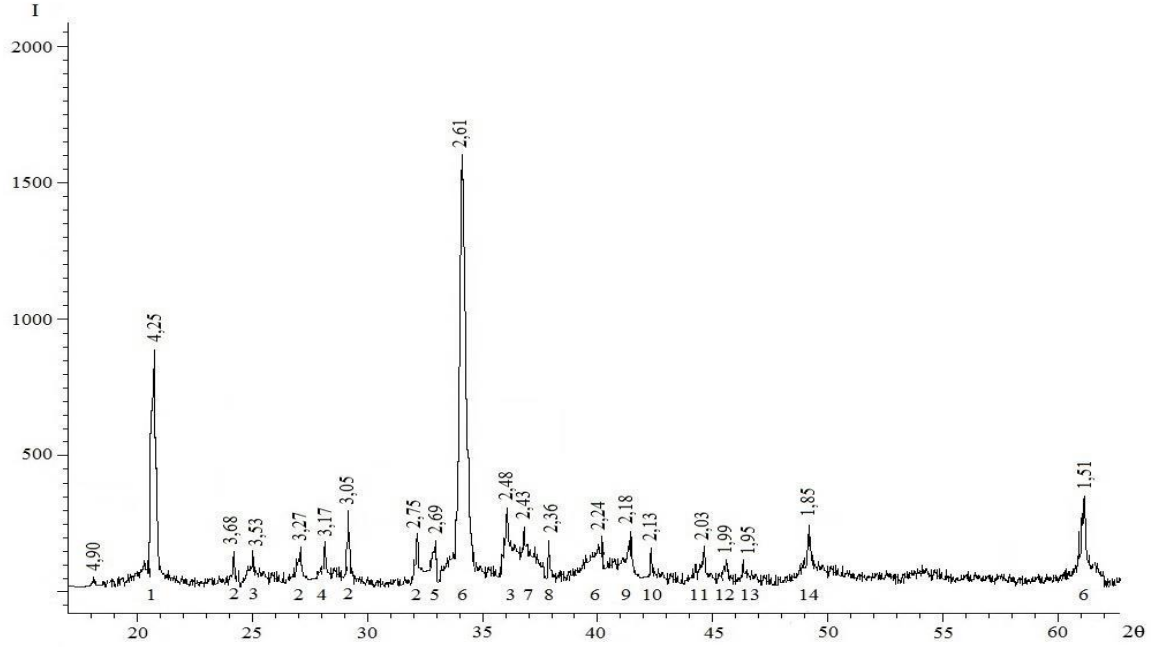


Рисунок 31 – Дифрактограмма огарка, полученного при 860 ºС:

1 – $SiO_2 \cdot AsO_2$, 2 – $Mg_3(AsO_4)_2$, 3 – Al_2O_3, 4 – SiO_2 (сейфертит); 5 – $Ca_3(AsO_4)_2$, 6 – $SiO_2 \cdot AsO_2$, 7 – $Fe,AlAsO_4$, 8 – $CaO \cdot AlAsO_4$, 9 – $AlAsO_4$, 10 – $SiO_2 \cdot FeAlAsO_4$, 11 – Al_2SiO_5, 12 – $AlAsO_4$, 13 – $SiO_2 \cdot FeAlAsO_4$, 14 – $SiO_2 \cdot AlAsO_4$

В ходе опытов было отмечено, что в зависимости от температуры обжига менялся и цвет огарка. Так, в интервале температур 600–740 ºС огарок имел светло-коричневый цвет, при 800 ºС происходит потемнение поверхности огарка, при 840 ºС на поверхности огарка темного цвета появляются местами зеленые корочки, при 860 ºС – полностью зеленый цвет. Изменение цвета огарка с повышением температуры более 800 ºС, также указывает на образование новых фаз.

Изменение массы проб огарка в зависимости от температуры обжига в ходе опытов приведено на рисунке 32.

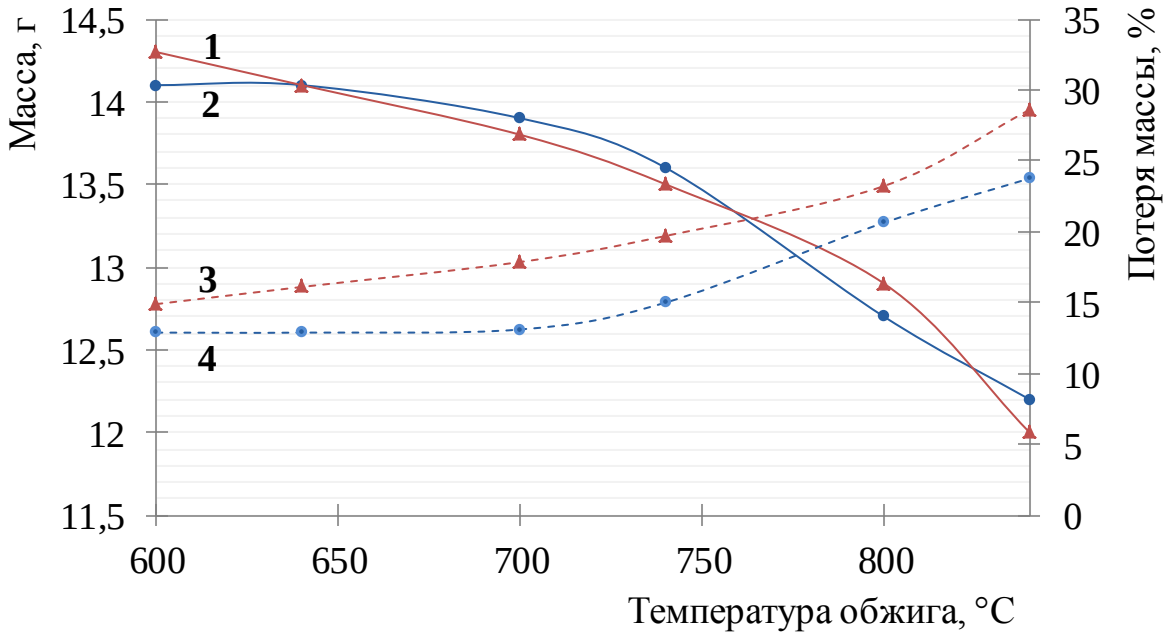


Рисунок 32 – Изменение массы огарка и потери массы в зависимости от температуры обжига:

1 – масса огарка для соотношения шлам/карбонат натрия/уголь 1:1:0,1; 2 – масса огарка для соотношения шлам/карбонат натрия 1:1; 3 – потеря массы огарка для соотношения шлам/карбонат натрия/уголь 1:1:0,1; 4 – потеря массы огарка для соотношения шлам/карбонат натрия 1:1

Как видно из рисунка 32, с повышением температуры обжига масса огарка уменьшается, что связано с дегидратацией и выделением газообразных продуктов реакции. Значительная потеря массы огарка от 21 до 30 % от исходной навески отмечена в интервале температур 800–860 ºС, что связано с более интенсивным разложением карбонатов.

Экспериментальные исследования показали, что степень извлечения мышьяка в раствор зависит от температуры обжига: максимальная степень извлечения мышьяка в раствор наблюдается при температуре 740 ºС, так как при этой температуре термодинамически возможно взаимодействие с карбонатом натрия арсенатов ряда $Ca_3(AsO_4)_2$ – $AlAsO_4$ – $Mg_3(AsO_4)_2$ – $Ni_3(AsO_4)_2$ – $Co_3(AsO_4)_2$ – $Fe_3(AsO_4)_2$ – $Cu_3(AsO_4)_2$ – $FeAsO_4$ с образованием растворимого продукта Na_3AsO_4. При повышении температуры обжига от 800 до 860 ºС степень извлечения мышьяка в раствор понижается, что связано со смещением равновесия в направлении образования малорастворимых арсенатов и это подтверждается термодинамическими расчетными величинами возрастания их равновесных количеств.

Низкое извлечение мышьяка из огарков, полученных при 600–700 ºС для соотношения шлам/карбонат натрия 1:1 обусловлено тем, что при данных температурах реакция арсената кальция с карбонатом натрия невозможна в соответствии с термодинамическим анализом и этой температуры недостаточно для полного перевода мышьяка в водорастворимую форму.

Результаты термодинамических и экспериментальных исследований указывают на то, что мышьяк в отходах находится преимущественно в виде арсенатов железа (симплезит, скородит), кальция, кобальта, никеля. Поэтому видимо отходы комбината «Тувакобальт» имеют высокую температуру обжига (740 ºС) в отличие от медно-свинцовой шпейзы и никель-кобальтового концентрата (600–650 ºС).

При температуре обжига шихты 740 ºС, продолжительности обжига 1,5 часа и изменении соотношения шлам/карбонат натрия от 4:1 до 1:1 степень извлечения мышьяка в раствор увеличивается от 32 % до 80 % (рисунок 33).

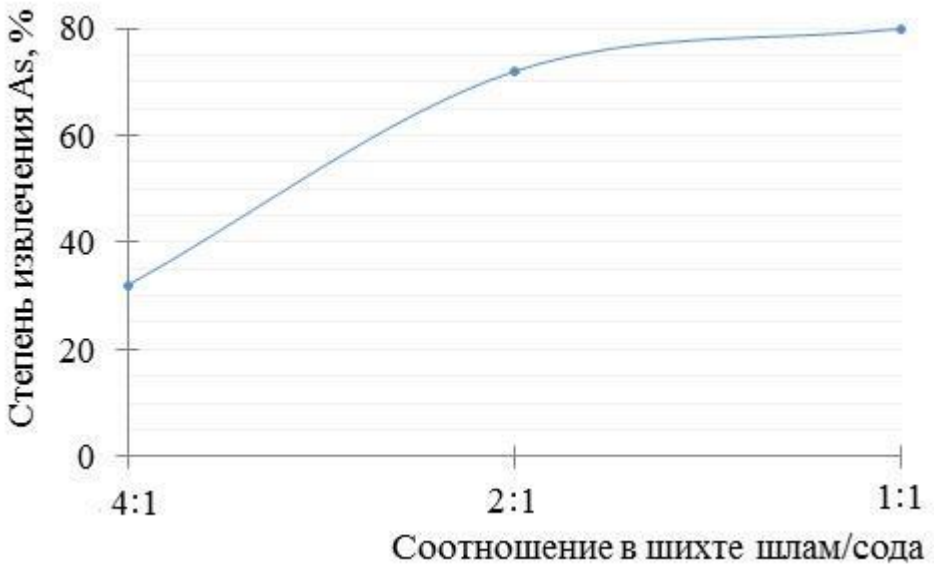


Рисунок 33 – Зависимость степени извлечения мышьяка в раствор от соотношения шлам/Na_2CO_3

Результаты исследований показали, что при 740 ºС, соотношении шлам/карбонат натрия 1:1 высокая степень извлечения мышьяка в раствор отмечена при продолжительности обжига 1,5 часа (рисунок 34).

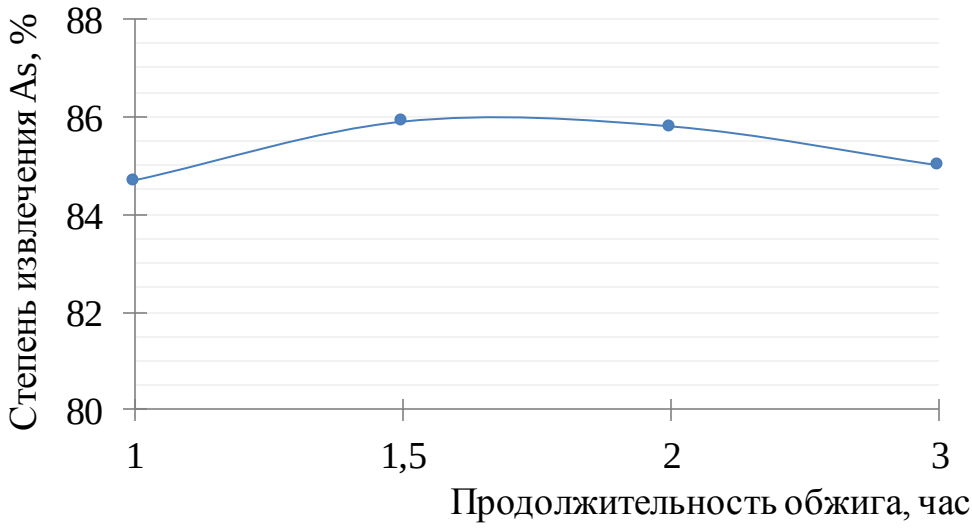


Рисунок 34 – Зависимость степени извлечения As в раствор от продолжительности обжига

В результате опытов установлены параметры обжига: температура 740 ºС для соотношения шлам/карбонат натрия 1:1 и интервал температур 640–740 ºС для соотношения шлам/карбонат натрия/уголь 1:1:0,1, продолжительность 1,5 часа.

При определении параметров водного выщелачивания исходным материалом для исследований служил продукт обжига, полученный при 740 ºС, соотношении шлам/карбонат натрия 1:1, продолжительности обжига 1,5 часа. Опыты по водному выщелачиванию огарка были проведены на лабораторной установке, изображенной на рисунке 1. Для определения температуры выщелачивания опыты проведены при 60–90 ºС, Т:Ж = 1:10, продолжительности 1 час. Результаты предыдущих исследований показали, что при увеличении продолжительности выщелачивания от 0,5 часа до 1 часа степень извлечения мышьяка в раствор возрастает. Поэтому в последующих опытах была выбрана продолжительность 1 час. Высокая степень извлечения мышьяка в раствор наблюдается при температуре 80 ºС и соотношении Т:Ж 1:6 (рисунки 35 и 36).

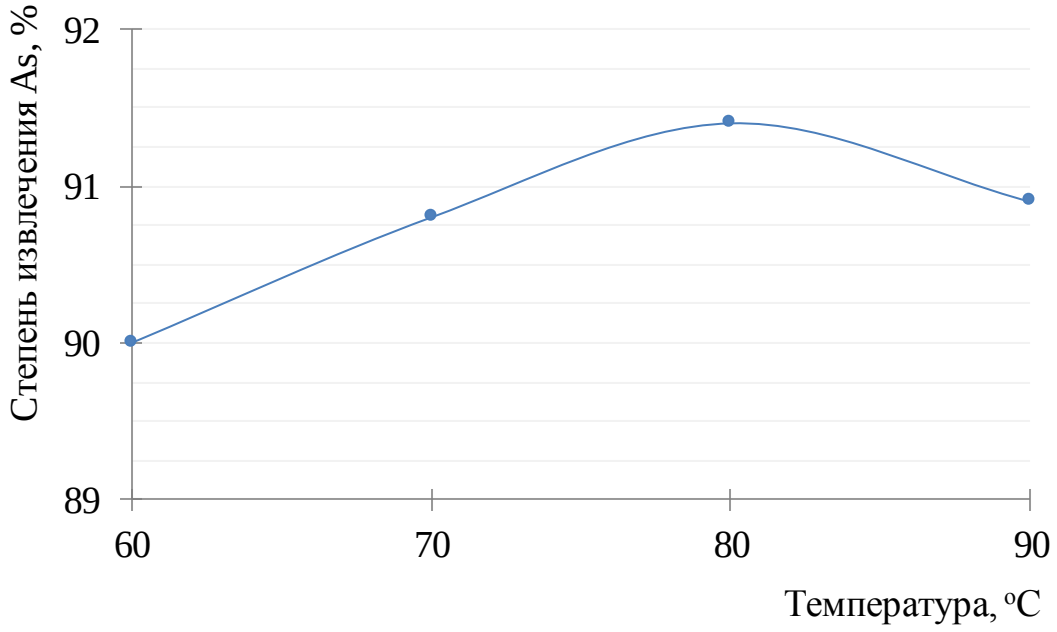


Рисунок 35 – Зависимость степени извлечения мышьяка в раствор от температуры выщелачивания

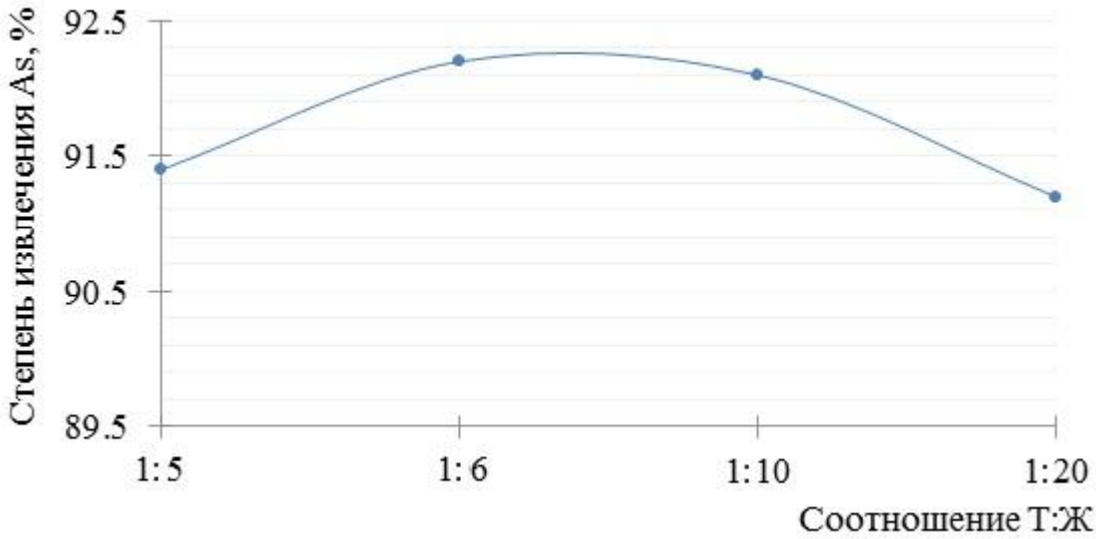


Рисунок 36 – Зависимость степени извлечения As в раствор от Т:Ж

При температуре 80 ºС, соотношении твердой и жидкой фаз Т:Ж 1:6, продолжительности 1 час степень извлечения мышьяка в раствор составила 92 %.

При проведении процессов обжига при 700 ºС для соотношения шлам/карбонат натрия/уголь 1:1:0,1 и последующего водного выщелачивания огарка при 80 ºС, соотношении Т:Ж = 1:6 содержание мышьяка снижается с 4,43 мас.% в исходном материале до 0,56 % в продукте выщелачивания.

В таблице 27 представлены результаты распределения As по продуктам выщелачивания.

Таблица 27 – Распределение мышьяка по продуктам водного выщелачивания

Содержание As в шламе		Условия опытов		Содержание As в кеке выщелачивания			Содержание As в растворе	
мас. %	кол-во, мг	Т ºС	Т:Ж	мас. %	кол-во, мг	% к исходному содержанию в шламе	кол-во, мг	% к исходному содержанию в шламе
4,43	354,4	60	1:10	0,78	35,1	9,9	319,3	90
4,43	354,4	70	1:10	0,71	31,9	9,0	322,4	90,9
4,43	354,4	80	1:10	0,63	27,1	7,6	327,3	92,4
4,43	354,4	90	1:10	0,71	31,2	8,8	323,2	91,2
4,43	354,4	80	1:5	0,66	29,7	8,4	324,7	91,6
4,43	354,4	80	1:6	0,61	26,8	7,6	327,6	92,4
4,43	354,4	80	1:7	0,68	30,6	8,6	323,8	91,4
4,43	354,4	80	1:10	0,63	27,7	7,8	326,7	92,2
4,43	354,4	80	1:20	0,70	30,8	8,7	323,6	91,3

Из таблицы 27 видно, что в результате выщелачивания мышьяк концентрируется в водном растворе.

Изучение кинетики процесса извлечения мышьяка в водорастворимую форму. Скорость извлечения мышьяка в растворимый продукт Na_3AsO_4 рассчитывали по формуле:

$$V = \frac{C_и - C_к}{\tau}, \quad (44)$$

где $C_и$ – количество мышьяка в исходном материале, мг; $C_к$ – количество мышьяка в кеке выщелачивания, мг; τ – продолжительность обжига, мин.

В таблице 28 приведены данные опытов, проводившихся в интервале температур 600–840 ºС при продолжительности обжига 1,5 часа.

Таблица 28 – Скорость извлечения As при различных температурах обжига

t, ºС	Содержание As			Степень извлечения As, %	Скорость извлечения As, мг/мин
	в отходах, мг	в кеке выщелачивания			
		мг	мас.%		
600	354,4	84,55	1,135	76,2	2,9983
640	354,4	77,63	1,035	78,1	3,0752
740	354,4	53,96	0,71	84,8	3,3382
800	354,4	109,2	1,365	69,2	2,7644
840	354,4	124,8	1,56	64,8	2,5511

При оптимальной температуре 740 ºС скорость извлечения мышьяка достигает максимума (3,34 мг/мин), а при дальнейшем увеличении температуры от 800 ºС до 840 ºС – падает (2,55 мг/мин).

На рисунке 37 представлен график зависимости скорости извлечения мышьяка от температуры, где отчетливо видны участки медленного повышения скорости в интервале температур 600–740 ºС (участок I–II–III) и быстрого убывания в интервале 740–840 ºС (участок III–IV–V).

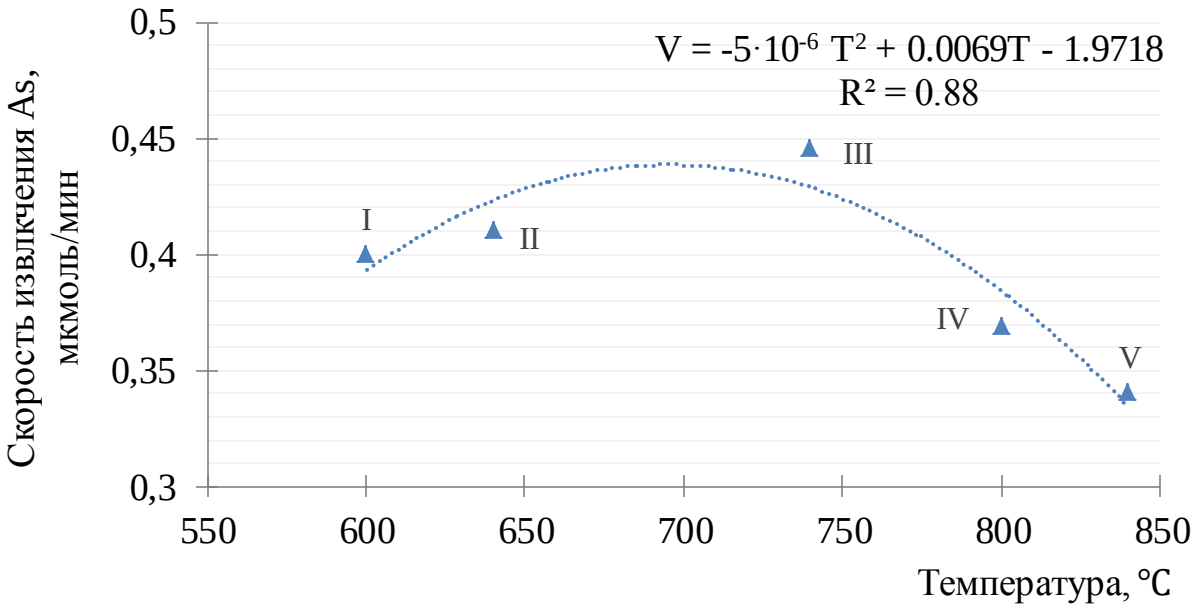


Рисунок 37 – Зависимость скорости извлечения мышьяка от температуры

На рисунке 38 представлена зависимость скорости извлечения мышьяка от продолжительности обжига.

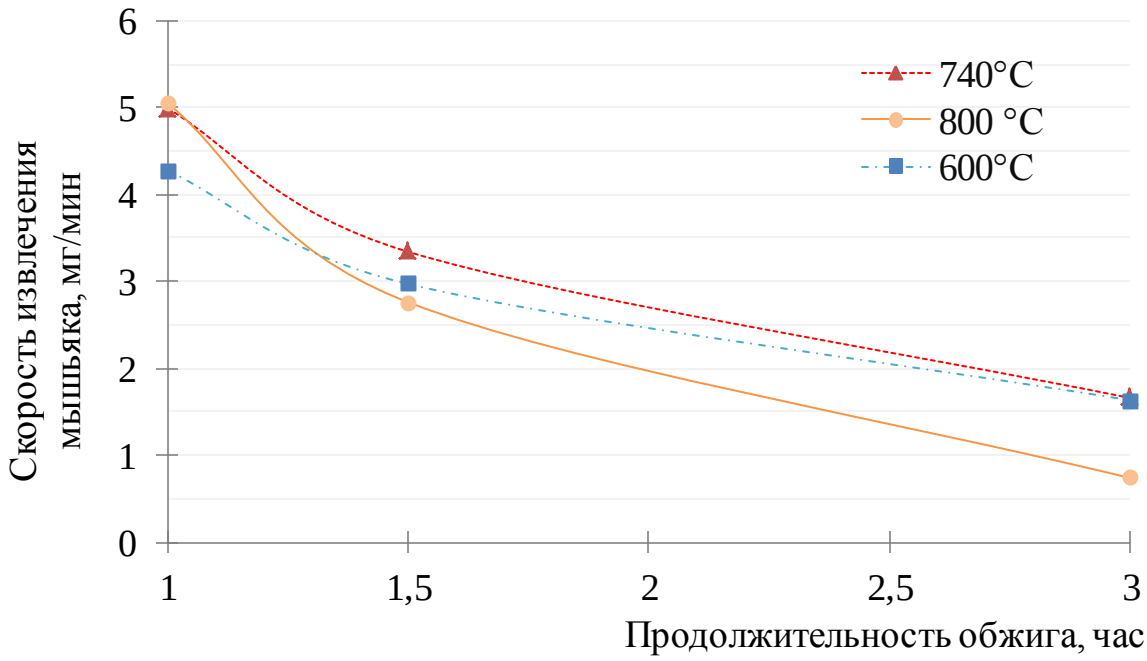


Рисунок 38 – Зависимость скорости извлечения As от продолжительности обжига

Как видно из рисунка 38, при увеличении продолжительности процесса с 1 ч до 3 ч скорость извлечения мышьяка в водорастворимую форму понижается.

Расчет кажущейся энергии активации проведен с использованием уравнения Аррениуса:

$$\ln V = -\frac{-E_{каж}}{RT} + C, \quad (45)$$

где V – скорость извлечения мышьяка, моль/мин; $E_{каж}$ – «кажущаяся» энергия активации, кал/моль; Т – температура обжига, К; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(К·моль); С – постоянная.

Для расчета кинетики процесса составлена таблица 29.

Таблица 29 – Логарифм скорости извлечения мышьяка

Т, К	1/Т, $К^{-1}$	Скорость извлечения As		Логарифм скорости извлечения lgV
		мг/мин	моль/мин	
873	0,001145	2,9983	0,0000399	-4,3982
913	0,001095	3,0752	0,0000410	-4,3872
1013	0,000987	3,3382	0,0000445	-4,3515
1073	0,000932	2,7644	0,0000368	-4,4335
1113	0,000898	2,5511	0,0000340	-4,4683

Зависимость логарифма скорости извлечения мышьяка от обратной температуры для двух характерных участков возрастания (I–II–III) и убывания (III–IV–V) представлена на рисунке 39.

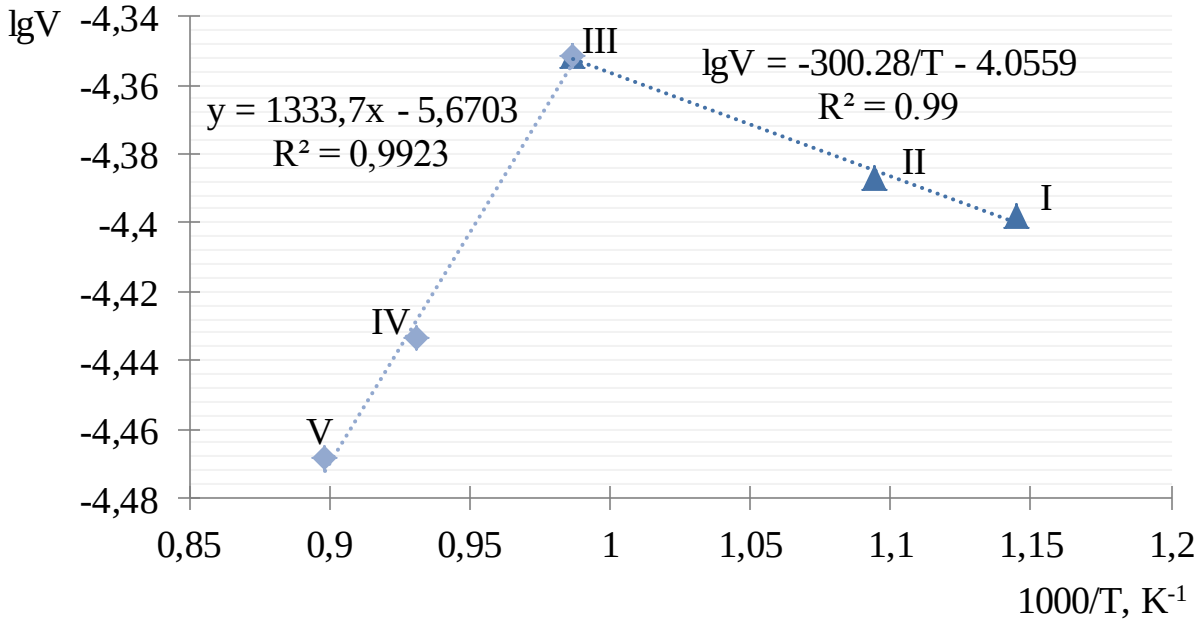


Рисунок 39 – Зависимость логарифма скорости извлечения мышьяка от обратной температуры

Расчет величин $E_{каж.}$ и С, входящих в зависимость lgV = f(T), для участков I–II–III (600–740 ºС), III–IV–V (740–840 ºС) был произведен по уравнению регрессии, методом наименьших квадратов. Уравнения регрессии и коэффициенты детерминации приведены на рисунке 39. Из уравнений регрессии получены значения энергий активации $E_{каж}$ и свободного члена уравнения С (таблица 30).

Таблица 30 – Расчет кинетики процесса извлечения мышьяка

Участок зависимости lgV = f(T)	Значение $E_{каж.}$ реакции		Постоянная С
	кал/моль	кДж/моль	
600–740 ºС	1373	5,7	-4,0559
740–840 ºС	6098	25,5	-5,6703

Из данных таблицы 30 следует, что в интервале 600–740 ºС, судя по соответствующей величине энергии активации $E_{каж}$, лимитирующая стадия процесса протекает в диффузионной области.

Зависимость скорости извлечения мышьяка от температуры выражаются следующими уравнениями:

lgV = –300,28/T – 4,0559 (в интервале 600–740 ºС);

lgV = 1333,7/T – 5,6703 (в интервале 740–840 ºС).

Как видно из рисунка 39, зависимость изменения скорости процесса от температуры имеет сложный характер. Это связано с протеканием кроме основных реакций взаимодействия малорастворимых арсенатов с карбонатом натрия (35–42) и других реакций взаимодействия алюмосиликатных, карбонатных составляющих отходов между собой и с содой, разложения карбонатных соединений. В интервале температур 600–740 ºС в основном, протекает прямая реакция образования растворимого продукта Na_3AsO_4. С дальнейшим ростом температуры от 800 до 840 ºС протекает обратная реакция, т.е. процесс начинает смещаться в направлении образования малорастворимых арсенатов, так как скорость обратной реакции возрастает быстрее, чем скорость прямой реакции.

Кроме обратной реакции, идут и другие процессы образования силикатов щелочных и щелочноземельных металлов, разложения арсената магния.

Таким образом, в интервале 600–740 ºС скорость извлечения мышьяка в водорастворимую форму возрастает, достигая максимума при температуре 740 ºС. С дальнейшим увеличением температуры от 800 ºС до 840 ºС скорость процесса снижается, что связано с протеканием обратной реакции, т.е. процесс начинает смещаться в направлении образования малорастворимых арсенатов.

В результате исследований определены оптимальные технологические параметры извлечения мышьяка из шлама в раствор: температура обжига 740 ºС для шихты шлам/карбонат натрия 1:1, и интервал температуры 700–740 ºС для трехкомпонентной шихты шлам/карбонат натрия/уголь 1:1:0,1; продолжительность обжига 1,5 часа; температура водного выщелачивания огарка 80 ºС, соотношение Т:Ж = 1:6. Технология извлечения мышьяка при выявленных оптимальных условиях обжига и выщелачивания позволяет снизить содержание мышьяка в кеке выщелачивания до 0,5 мас. % в сравнении с исходным материалом (4,4 мас. %). При этом степень извлечения мышьяка в раствор составила 92 %.

4.3.3 Исследование состава продуктов переработки отходов

Образцы мышьяксодержащих шламов, которые служили в качестве исходного материала для исследований, а также образцы огарков, кеков, полученные при оптимальных условиях обжига и выщелачивания, являлись объектами исследований [167].

Фазовый состав шлама (карта №5) представлен, мас. %: кальцитом $CaCO_3$ – 26 ; кварцем SiO_2 – 20; силикатными минералами ($Mg_{0,54}Fe_{0,46}SiO_3$ – 26; Al_2SiO_5 – 14; $Ca_3Fe_2O_{12}Si_3$ – 9; $Ca_{0,7}Fe_{1,3}Si_2O_6$ – 5), алюминогидроксидами.

В таблице 31 приведены результаты исследования химического состава шлама из карты №5, огарка (700 ºС, соотношение шлам/карбонат натрия/уголь 1:1:0,1, продолжительность 1,5 часа), кека (80 ºС, Т:Ж = 1:10, 1 час).

Таблица 31 – Химический состав проб шлама, огарка, кека, мас.%

Компонент	CaO	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	As_2O_3	K_2O	SO_3	TiO_2	Na_2O	MnO	ZnO
шлам	33,2	32,7	13,2	6,4	5,8	4,3	1,4	1,0	0,97	0,29	0,18
огарок	28,7	25,9	11,6	5,8	4,8	5,8	2,0	1,2	12,7	0,43	0,17
кек	34,9	29,7	16,6	5,5	0,74	2,6	0,2	1,1	4,1	0,25	0,19

Как видно из таблицы, содержание As_2O_3 в продукте выщелачивания снижается. В составе проб преобладают оксиды кальция и кремния. В пробах отмечено высокое содержание оксида железа.

Микроструктура поверхности частиц исходного шлама, огарка и кека представлена на рисунках 40–42. Видно, что они отличаются по структуре.

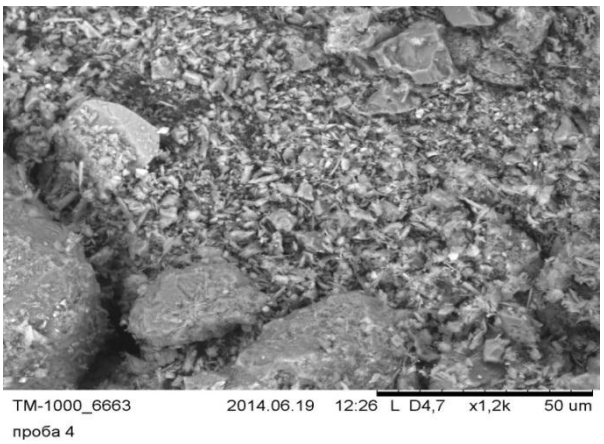


Рисунок 40 – Микроструктура исходного шлама

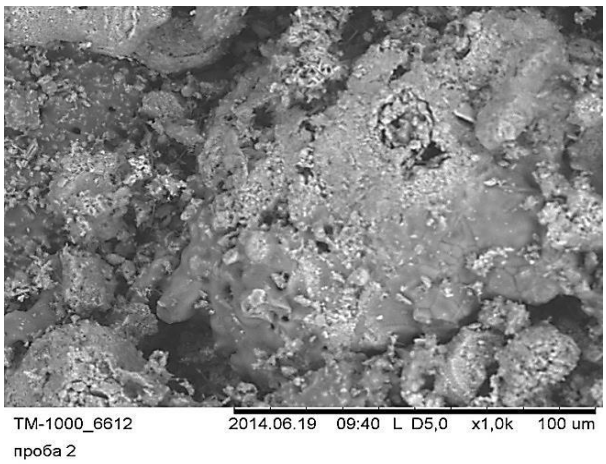


Рисунок 41 – Микроструктура огарка

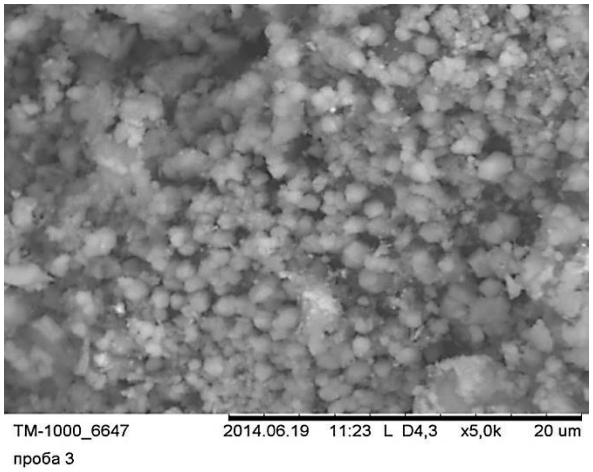


Рисунок 42 – Микроструктура кека

Из рисунка 41 видно, что в результате обжига отходов с карбонатом натрия происходит укрупнение частиц и образование частично спекшейся массы. После растворения огарка в воде и фильтрации пульпы частицы продукта выщелачивания представляют собой мелкие частицы в форме шара (рисунок 42).

В фазовом составе огарка, который получен при температуре 700 ºС, соотношении шлам/карбонат натрия/уголь 1:1:0,1, времени обжига 1,5 часа, содержание кварца уменьшается до 7 мас. %; а содержание силикатов увеличивается ($Mg_{0,54}Fe_{0,46}SiO_3$ – 60; $Ca_3Fe_2O_{12}Si_3$ – 12; $Ca_{0,7}Fe_{1,3}Si_2O_6$ – 21). По сравнению с исходным шламом в продукте обжига нет кальцита. Фазовый состав кека представлен, мас.%: кальцитом – 26, кварцем – 23, силикатами ($Mg_{0,54}Fe_{0,46}SiO_3$ – 18, $Ca_3Fe_2O_{12}Si_3$ – 22, $Ca_{0,7}Fe_{1,3}Si_2O_6$ – 11).

Образец шлама из хвостохранилища №4 также служил в качестве исходного материала для исследований и имеет следующий фазовый состав, мас.%: кальцит $CaCO_3$ – 39; кварц SiO_2 – 18; доломит $CaMg(CO_3)_2$ – 16; силикаты ($Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$ – 10; $KFe_{0,28}Al_{0,72}Si_3O_8$ – 16); феррит K_3FeO_2 – 1,4. В результате обжига шихты с соотношением шлам/карбонат натрия/уголь 1:1:0,1 при 740 ºС, продолжительности обжига 1,5 часа и последующего водного выщелачивания огарка при 80 ºС, Т:Ж = 1:6 в течение 1 часа получен кек.

Элементный состав образцов шлама и кеков представлен в таблице 32.

Таблица 32 – Элементный состав образца шлама, кеков, мас. %

Элемент	O	Si	Ca	Fe	Mg	Al	As	K	Ti	Na	Zn	Co	Ni	Cu
шлам	49,4	18	14	5	4,8	3,9	1,88	1,3	0,21	0,1	0,09	0,06	0,06	0,05
кек 1	42,8	16,2	16,2	6	5,5	3,7	0,27	0,7	0,26	7,2	0,1	0,075	0,07	0,07
кек 2	43,8	14,8	16,5	5,8	5,9	3,7	0,29	0,7	0,25	7,1	0,1	0,07	0,07	0,07

Как видно из таблицы, количество мышьяка уменьшается до 7 раз в кеках выщелачивания в сравнении со шламом. Содержание Ca, Fe, Mg в продуктах выщелачивания увеличивается.

Таким образом, в кеках выщелачивания, полученных при оптимальных условиях обжига и выщелачивания, отмечено значительное снижение содержания мышьяка. Очищенный от мышьяка кек можно применять в качестве сырья для извлечения металлов и получения керамических изделий.

4.3.4 Осаждение из раствора диоксида кремния, сульфида мышьяка

Изучение состава осадка сульфида мышьяка, полученного из арсенатного раствора на 1 этапе исследований, показало, что в осадке кроме сульфида мышьяка присутствует примесь диоксида кремния. Микроструктура осадка с частицами сульфида мышьяка и диоксида кремния представлена на рисунке 43.

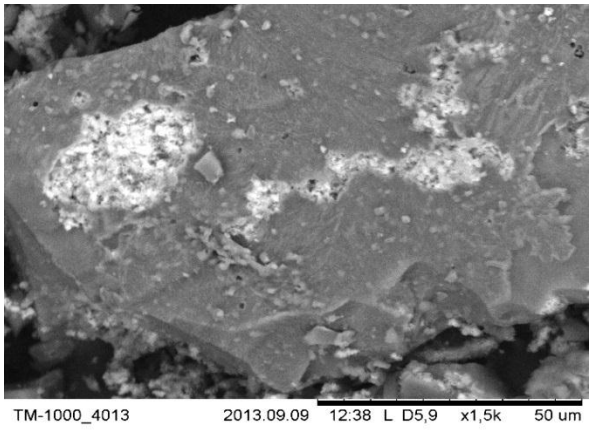


Рисунок 43 – Микроструктура продукта осаждения

Из рисунка 43 видно, что в продукте осаждения рядом с частицами сульфида мышьяка имеются частицы диоксида кремния.

Поэтому для удаления кремния переработка раствора проведена в две стадии: на первой стадии осаждали кремний в виде кремниевой кислоты, на второй – сульфид мышьяка [168]. Осаждение проводили на установке, представленной на рисунке 3. На первой стадии из арсенатного раствора при 60 ºС путем нейтрализации до pH 8–9 осаждают кремниевую кислоту по реакции:

$$Na_2SiO_3 + 2HCl = H_2SiO_3 + 2NaCl. \quad (46)$$

Нейтрализацию раствора проводили соляной кислотой (с концентрацией 1:1). Пульпу фильтровали на фарфоровой воронке Бюхнера под вакуумом . Осадок на фильтре промывали 9–10 раз слабым раствором соляной кислоты (с концентрацией 1:50) и затем 2–3 раза горячей водой. Полученный осадок высушивают в сушильном шкафу при 100 ºС и прокаливают в муфельной печи при 800 ºС в течение 30 мин с получением диоксида кремния по реакции:

$$H_2SiO_3 \rightarrow SiO_2 + H_2O. \quad (47)$$

На второй стадии для опытов отбирали фильтрат №1, который нагревали до температуры 60 ºС, затем в фильтрат добавляли сульфид натрия (12%-ной концентрации). Нейтрализацию реакционной смеси до pH = 3, при котором образуется желтый осадок сульфида мышьяка, проводили соляной кислотой (30%-ной концентрации). Пульпа четко разделяется на желтый осадок и бесцветный фильтрат №2. После полного осаждения мышьяка пульпу фильтровали на фарфоровой воронке Бюхнера под вакуумом. Осадок на фильтре промывали 2–3 раза горячей водой. Высушивание осадка сульфида мышьяка проводили при комнатной температуре. Результаты опытов по осаждению сульфида мышьяка с предварительным удалением кремния из арсенатного раствора представлены в таблице 33.

Таблица 33 – Результаты осаждения диоксида кремния и сульфида мышьяка

№	Объем раствора, мл	Объем HCl, мл	pH	Масса SiO_2, г	Объем фильтрата (№1), мл	Объем Na_2S, мл	pH	Объем фильтрата (№2), мл	Масса As_2S_5, г
1	400	80	9	1,6	464	55	3	431	2,9
2	400	85	8	2,3	500	55	3	530	2,1

В опытах для осаждения кремния и мышьяка использовали арсенатный раствор, полученный в реакторе опытно-промышленной установки. После осаждения остаточная концентрация ионов мышьяка в фильтрате составила 0,0045 г/л. Степень осаждения мышьяка составила 99,6 %. При осаждении мышьяка из раствора, полученного при оптимальных параметрах обжига (700 ºС, 1,5 часа, отход/сода/уголь 1:1:0,1) и водного выщелачивания (80 ºС, Т:Ж = 1:6, 1 час) расходуется стехиометрически необходимое количество раствора сульфида натрия. Состав полученных осадков диоксида кремния и сульфида мышьяка приведен в таблице 34.

Таблица 34 – Состав осадков диоксида кремния и сульфида мышьяка

№ опыта	Содержание компонентов в осадках, мас.%	
	диоксид кремния	сульфид мышьяка
1	O–48,95; Si–34,7; Na–13,4; Cl–2,96	S–55,47; As–32,3; O–9,65; Si–2,57
2	O–37,6; Si–24,6; Na–19,7; Cl–14,4; As–2,2; Al–0,9; K–0,7	S–51,9; As–33,6; O–7,3; Si–2,57 Na–1,8; Cl–3,5

Микроструктура полученных осадков диоксида кремния и сульфида мышьяка представлена на рисунках 44 и 45.

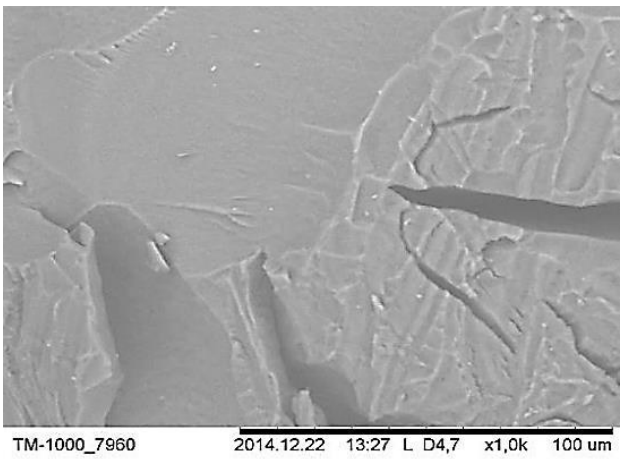


Рисунок 44 – Микроструктура диоксида кремния

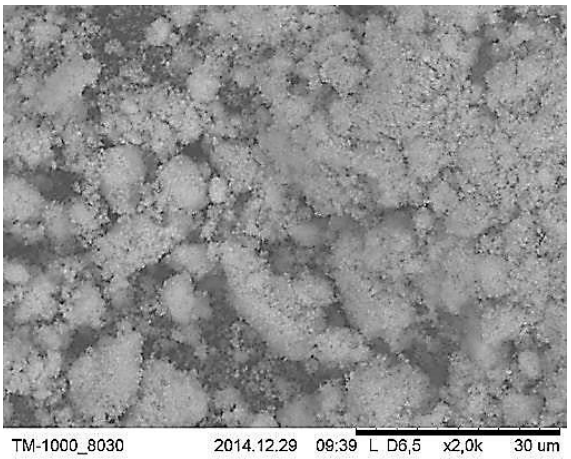


Рисунок 45 – Микроструктура сульфида мышьяка

Из рисунка 45 видно, что осадок сульфида мышьяка имеет однородную аморфную структуру.

В результате опытов разработана технологическая схема осаждения диоксида кремния и сульфида мышьяка из арсенатного раствора (рисунок 46).

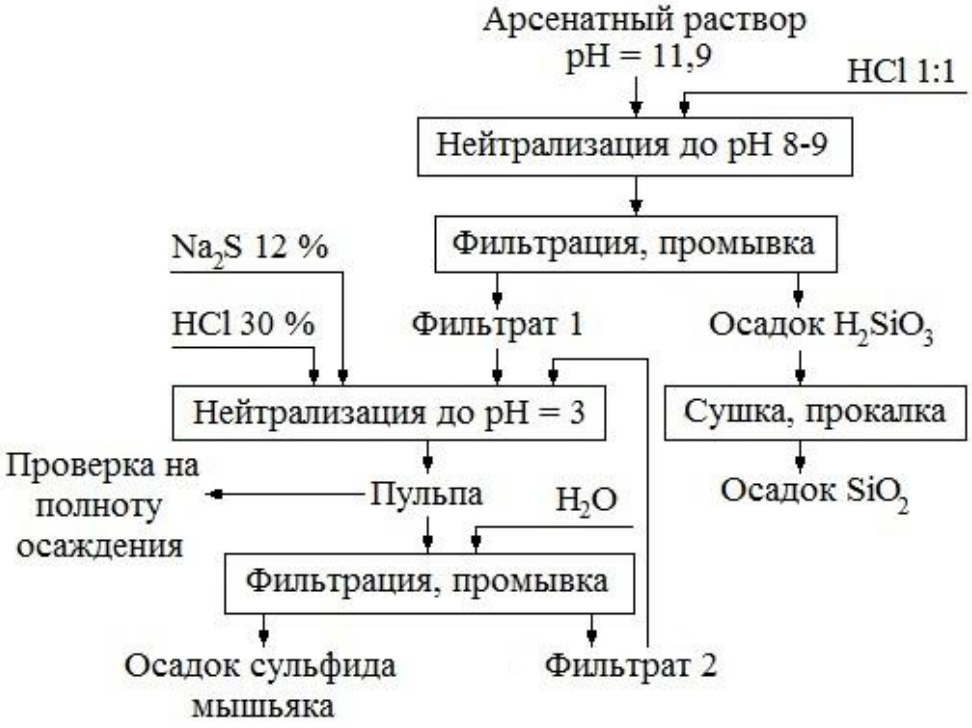


Рисунок 46 – Схема осаждения диоксида кремния и сульфида мышьяка из арсенатного раствора.

По этой схеме из раствора при 60 ºС путем нейтрализации до pH 8–9 осаждали кремниевую кислоту, которую затем прокаливали с получением диоксида кремния, и затем при pH=3 из раствора осаждали сульфид мышьяка.

Полученный желтый осадок сульфида мышьяка является компактным, небольшим по объему, малотоксичным, малорастворимым продуктом. Осадок сульфида мышьяка может быть использован для приготовления противообрастающих покрытий морских судов и сооружений в качестве биоцидов в составе термопластичных красок (ТПК). Перспективы использования ТПК для морских судов – это десятки тысяч тонн соединений мышьяка в год.

Следует отметить, что содержание сульфида мышьяка в ТПК достаточно велико – до 35 % по массе. Следовательно, потребность в этом компоненте высока.

Таким образом, осаждение из раствора при 60 ºС путем нейтрализации до pH 8–9 кремниевой кислоты, и затем при pH=3 сульфида мышьяка позволяет получить отдельные продукты диоксида кремния и сульфида мышьяка.

4.3.5 Аппаратурно-технологическая схема извлечения мышьяка

В результате проведенных исследований усовершенствована технология извлечения мышьяка из отвалов комбината «Тувакобаль» путем обжига отходов с карбонатом натрия, водного выщелачивания огарка и осаждения из раствора диоксида кремния и сульфида мышьяка (рисунок 47).

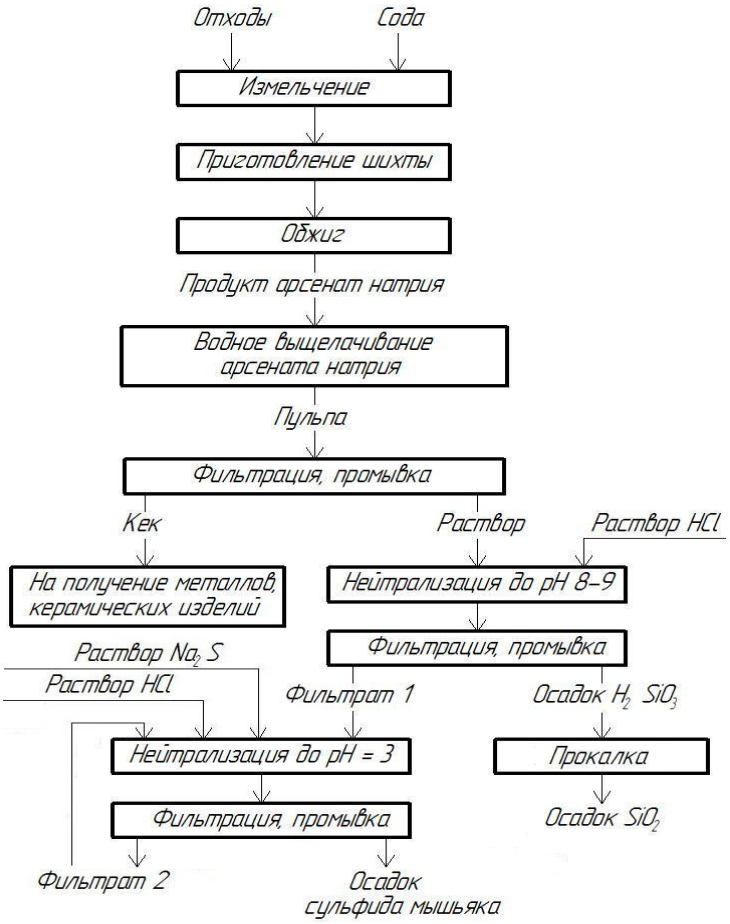


Рисунок 47 – Технологическая схема извлечения мышьяка из отходов комбината «Тувакобальт»

Предлагаемая аппаратурно-технологическая схема извлечения мышьяка из отходов представлена на рисунке 48. Первым этапом является подготовка шихты. Шлам, карбонат натрия, уголь поступают в истиратель дисковый 1, где они измельчаются до порошкообразного состояния в отдельности. Компоненты шихты взвешиваются в соотношениях шлам/карбонат натрия/уголь 1:1:0,1 и после этого они тщательно перемешиваются в смесителе 2.

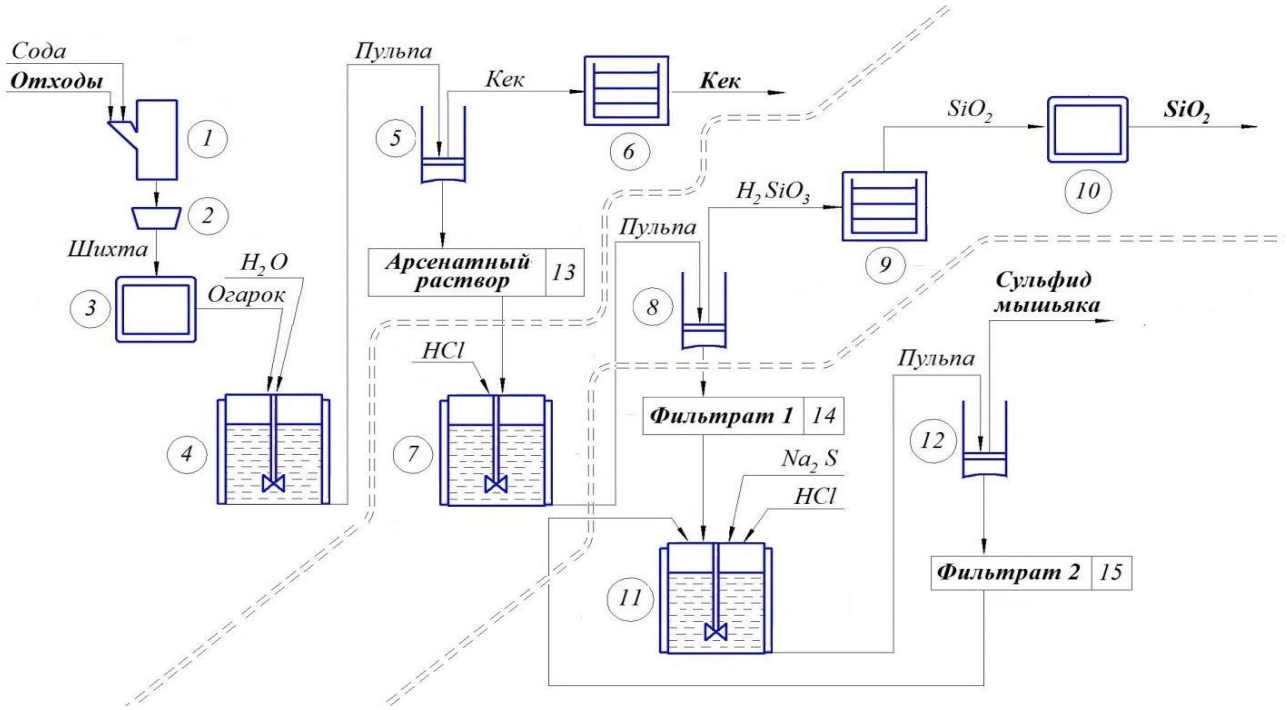


Рисунок 48 – Аппаратурно-технологическая схема извлечения мышьяка из отходов:

1 – истиратель дисковый; 2 – смеситель; 3, 10 – муфельная печь; 4, 7, 11 – реактор с мешалкой и паровой рубашкой; 5, 8, 12 – нутч-фильтр; 6, 9 – сушильный шкаф; 13, 14, 15 – накопительная емкость

Подготовленная шихта поступает в муфельную печь 3, где проводится обжиг при следующих параметрах: 640–740 ºС для соотношения шлам/карбонат натрия/уголь 1:1:0,1, продолжительность 1,5 часа. Продукт обжига (огарок) и вода с соотношением Т:Ж = 1:6 поступают в реактор с мешалкой 4, где проводится водное выщелачивание при 80 ºС в течение 1 часа. Пульпа фильтруется на нутч-фильтре 5. Полученный кек промывали водой. Высушивание продукта проводили

в сушильном шкафу 6. Арсенатный раствор поступает в реактор с мешалкой, где проводится сначала осаждение кремния в виде кремниевой кислоты при 60 ºС путем нейтрализации до pH 8–9 соляной кислотой. После фильтрации пульпы на нутч-фильтре осадок промывается слабым раствором соляной кислоты, а затем 2–3 раза горячей водой. Осадок высушивается в сушильном шкафу при 100 ºС и прокаливается в муфельной печи при 800 ºС в течение 30 мин с получением диоксида кремния. Фильтрат 1 направляется в реактор с мешалкой, где проводится осаждение мышьяка при 60 ºС сульфидом натрия, нейтрализацией до pH = 3 соляной кислотой. Пульпа фильтруется на нутч-фильтре. Осадок сульфида мышьяка высушивается при комнатной температуре.

Обжиг рекомендуется проводить при следующих параметрах: 640–740 ºС при соотношении шлам/карбонат натрия/уголь 1:1:0,1, продолжительности 1,5 часа; водное выщелачивание – 80 ºС при соотношении Т:Ж = 1:6, продолжительности 1 час. В результате проведенных исследований достигнуто снижение температуры обжига с 800–850 ºС до 640–740 ºС, продолжительности обжига с 3 часов до 1,5часа, содержания мышьяка в кеке с 3 до 7 раз, повышение степени извлечения мышьяка в раствор с 76 до 92 %. Предварительное осаждение кремниевой кислоты из раствора позволило получить отдельные продукты сульфида мышьяка и диоксида кремния.

Выводы по главе 4

1. Проведенные исследования показали, что извлечения мышьяка из отвальных шламов комбината «Тувакобальт» можно добиться посредством сульфидизирующего обжига и комбинированного способа, включающего обжиг с карбонатом натрия, водное выщелачивание, осаждение мышьяка в форме сульфида. Сульфидизирующий обжиг результативен при высоких температурах предварительного прокаливания и последующего сульфидирования материала (900–950 ºС). Поэтому в качестве более перспективного способа для исследования принят способ низкотемпературного обжига шлама с карбонатом натрия, с последующим водным выщелачиванием огарка и осаждением сульфида мышьяка.

2. Результаты термодинамических и экспериментальных исследований указывают на то, что мышьяк в отходах находится преимущественно в виде арсенатов железа (симплезит, скородит), кобальта, никеля, кальция. Кроме этого, шламы имеют сложный состав, включающий карбонатные, силикатные и алюмосиликатные составляющие. Поэтому отходы комбината «Тувакобальт» трудно подвержены сульфидированию и имеют высокую температуру обжига в отличие от промпродуктов свинцово-цинковых производств.

3. В результате проведенных исследований, включающих обжиг шихты с соотношением компонентов шлам/карбонат натрия/уголь 1:1:0,1 при температуре 800–850 ºС в течение 3 часов и водное выщелачивание огарка при 70 ºС, Т:Ж = 1:5 в течение 1 часа содержание мышьяка снижается с 3 мас. % в исходном материале до 0,9–1 мас. % в кеке выщелачивания; при укрупненных испытаниях процесса водного выщелачивания на опытно-промышленной установке при 70 ºС, Т:Ж = 1:4 в течение 30 мин – до 0,7 мас. %. В процессе осаждения мышьяка из раствора при температуре 50 ºС, избытке сульфида натрия (60–70 % от стехиометрически необходимого количества) путем нейтрализации до pH = 3 получен сульфид мышьяка со степенью осаждения 99,5 %.

4. Степень извлечения мышьяка в раствор зависит от температуры обжига: максимальная степень извлечения мышьяка в раствор (92 %) наблюдается при температуре 740 ºС за счет того, что при этой температуре термодинамически возможно взаимодействие с карбонатом натрия арсенатов ряда $Ca_3(AsO_4)_2$ – $AlAsO_4$ – $Mg_3(AsO_4)_2$ – $Ni_3(AsO_4)_2$ – $Co_3(AsO_4)_2$ – $Fe_3(AsO_4)_2$ – $Cu_3(AsO_4)_2$ – $FeAsO_4$ с образованием растворимого продукта Na_3AsO_4. При повышении температуры обжига от 800 до 860 ºС степень извлечения мышьяка в раствор понижается до 62 %, что связано со смещением равновесия в направлении образования малорастворимых арсенатов и это подтверждается термодинамическими расчетными величинами возрастания их равновесных количеств.

5. Оптимальными технологическими параметрами извлечения мышьяка являются: температура обжига 740 ºС для шихты шлам/карбонат натрия 1:1, и интервал температур 640–740 ºС для трехкомпонентной шихты шлам/ карбонат натрия/уголь 1:1:0,1; продолжительность обжига 1,5 часа; температура водного выщелачивания огарка 80 ºС, соотношение Т:Ж = 1:6. В интервале температур 640–740 ºС для шихты состава шлам/карбонат натрия/уголь наблюдается наибольшее извлечение мышьяка в растворимую форму, что связано с добавкой угля в шихту, которая предотвращает образование устойчивого арсената железа (III) – скородита. Технология извлечения мышьяка при оптимальных условиях обжига и выщелачивания позволяет снизить содержание мышьяка в кеке выщелачивания до 0,3–0,5 мас. % в сравнении с исходным материалом (4,4 мас .%).

6. Осаждение кремниевой кислоты из раствора при 60 ºС путем нейтрализации до pH 8–9 с последующим прокаливанием и затем при pH = 3 сульфида мышьяка позволяет получить отдельные продукты диоксида кремния и сульфида мышьяка.

7. Результаты лабораторных исследований были подтверждены проведенными в технологическом участке ТувИКОПР СО РАН укрупненными испытаниями на опытной установке. Полученные результаты могут быть использованы в дальнейшем для проектных работ по тематике переработки отвалов Хову-Аксы.

8. По разработанной технологии получены продукты: сульфид мышьяка, диоксид кремния и кек выщелачивания. Сульфид мышьяка можно использовать в качестве биоцида в составе противообрастающих покрытий для морских судов. Кек выщелачивания рекомендован в качестве сырья для извлечения металлов и получения керамических изделий.

ВЫВОДЫ

1. Извлечения мышьяка из отвалов комбината «Тувакобальт» можно добиться посредством сульфидизирующего обжига и комбинированной технологии, включающей обжиг отходов с карбонатом натрия, водное выщелачивание огарка и осаждение мышьяка в форме сульфида.

2. Результаты термодинамических и экспериментальных исследований указывают на то, что мышьяк в отходах находится преимущественно в виде арсенатов железа (симплезит, скородит), кобальта, никеля, кальция. Кроме этого, шламы имеют сложный состав, включающий карбонатные, силикатные и алюмосиликатные составляющие. Поэтому отходы комбината «Тувакобальт» трудно подвержены сульфидированию и имеют высокую температуру обжига в отличие от промпродуктов свинцово-цинковых производств.

3. В результате проведенных исследований, включающих обжиг шихты с соотношением компонентов шлам/карбонат натрия/уголь 1:1:0,1 при температуре 800–850 ºС в течение 3 часов и водное выщелачивание огарка при 70 ºС, Т:Ж = 1:5 в течение 1 часа содержание мышьяка снижается с 3 мас.% в исходном материале до 0,9–1 мас. % в кеке выщелачивания; при укрупненных испытаниях процесса водного выщелачивания на опытно-промышленной установке при 70 ºС, Т:Ж = 1:4 в течение 30 мин – до 0,7 мас. %. В процессе осаждения мышьяка из раствора при температуре 50 ºС, избытке сульфида натрия (60–70 % от стехиометрически необходимого количества) путем нейтрализации до pH = 3 получен сульфид мышьяка со степенью осаждения 99,5 %.

4. Степень извлечения мышьяка в раствор зависит от температуры обжига: максимальная степень извлечения мышьяка в раствор (92 %) наблюдается при температуре 740 ºС за счет того, что при этой температуре термодинамически возможно взаимодействие с карбонатом натрия арсенатов ряда $Ca_3(AsO_4)_2$ – $AlAsO_4$ – $Mg_3(AsO_4)_2$ – $Ni_3(AsO_4)_2$ – $Co_3(AsO_4)_2$ – $Fe_3(AsO_4)_2$ – $Cu_3(AsO_4)_2$ – $FeAsO_4$ с образованием растворимого продукта Na_3AsO_4. При повышении температуры

обжига от 800 до 860 ºС степень извлечения мышьяка в раствор понижается до 62 %, что связано со смещением равновесия в направлении образования малорастворимых арсенатов и это подтверждается термодинамическими расчетными величинами возрастания их равновесных количеств.

5. Оптимальными технологическими параметрами извлечения мышьяка являются: температура обжига 740 ºС для шихты шлам/карбонат натрия 1:1, и интервал температур 640–740 ºС для шихты шлам/ карбонат натрия/уголь 1:1:0,1; продолжительность обжига 1,5 часа; температура водного выщелачивания огарка 80 ºС, соотношение Т:Ж = 1:6. В интервале температур 640–740 ºС для шихты состава шлам/карбонат натрия/уголь наблюдается наибольшее извлечение мышьяка в растворимую форму, что связано с добавкой угля в шихту, которая предотвращает образование устойчивого арсената железа (III) – скородита. Технология извлечения мышьяка при оптимальных условиях обжига и выщелачивания позволяет снизить содержание мышьяка в кеке выщелачивания до 0,3–0,5 мас. % в сравнении с исходным материалом (4,4 мас. %).

6. Осаждение кремниевой кислоты из раствора при 60 ºС путем нейтрализации до pH 8–9 с последующим прокаливанием и затем при pH = 3 сульфида мышьяка позволяет получить отдельные продукты диоксида кремния и сульфида мышьяка.

7. Результаты лабораторных исследований были подтверждены проведенными в технологическом участке ТувИКОПР СО РАН укрупненными испытаниями на опытной установке. Полученные результаты могут быть использованы в дальнейшем для проектных работ по тематике переработки отвалов Хову-Аксы.

8. По разработанной технологии получены продукты: сульфид мышьяка, диоксид кремния и кек выщелачивания. Сульфид мышьяка можно использовать в качестве биоцида в составе противообрастающих покрытий для морских судов. Кек выщелачивания рекомендован в качестве сырья для извлечения металлов и получения керамических изделий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Копылов Н. И. Мышьяк / Н. И. Копылов, Ю. Д. Каминский; под ред. Г. А. Толстикова. – Новосибирск : Сиб. унив. изд-во, 2004. – 367 с.

2. Чучалин Л. К. Распределение и вывод мышьяка при производстве тяжелых цветных металлов / Л. К. Чучалин, Г. Л. Пашков // Цветные металлы. – 1980. – №9. – С. 16–18.

3. Румянцев Ю. В. О распределении мышьяка при переработке золотосодержащих руд и перспективах его использования / Ю. В. Румянцев, Ю. М. Чикин, А. В. Губедулина // Цветные металлы. – 1980. – №9. – С. 23–25.

4. Проблема мышьяка в производстве цветных металлов и методы его удаления и обезвреживания: книжная, журнальная и патентная литература за 1973–1975 гг. – М. : ЦНИИЭИЦветмет, 1976. – 49 с.

5. Мышьяк на предприятиях цветной металлургии и использование его в народном хозяйстве: библиогр. информация. – М. : ЦНИИЭИЦветмет, 1987. – 26 с.

6. Руководство по обезвреживанию мышьяксодержащих растворов обработкой сульфидсодержащими реагентами, накоплению, транспортировке и захоронению осадков соединений мышьяка / В. Е. Зиберов, О. Г. Передерий, Е. Н. Сидельщикова, Е. М. Соколов. – М. : Минцветмет СССР, 1988. – 20 с.

7. Набойченко С. С. Мышьяк в цветной металлургии / С. С. Набойченко, С. В. Мамянченков, С. В. Карелов; под ред. С. С. Набойченко. – Екатеринбург : УрО РАН, 2004. – 240 с.

8. Касенов Б. К. Термохимия арсенатов щелочных металлов / Б. К. Касенов, Д. Н. Абишев, В. О. Бухарицын. – Алма-Ата : Изд-во Наука Каз. ССР, 1988. – 60 с.

9. Жамбеков М. И. Исследование поведения натриевых оксо- и тиосолей мышьяка при нагревании : автореф. дис. … канд. хим. наук : 02.00.01 / Жамбеков Матыбай Иманбекович. – Алма-Ата, 1975. – 21 с.

10. Касенов Б. К. Физико-химическое исследование взаимодействия в системах $MeAsO_3$–Me_3AsO_4, Me_3AsO_4–Me_2CO_3, Me_2CO_3–As_2O_5 (Ме–щелочной металл) : автореф. дис. …канд. хим. наук : 02.00.01 / Касенов Булат Кунурович. – М., 1981. – 23 с.

11. Шащанова Р. Б. Синтез и термодинамические свойства арсенатов меди, свинца и висмута : автореф. дис. …канд. хим. наук : 02.00.01 / Шащанова Роза Балиевна. – Алма-Ата, 1991. – 22 с.

12. Касенов Б. К. Синтез и физико-химические свойства оксоарсенатов s- и некоторых p-, d- и f- элементов : автореф. дис. … докт. хим. наук : 02.00.01 / Касенов Булат Кунурович. – М., 1991. – 44 с.

13. Каминский Ю. Д. Технологические аспекты извлечения золота из руд и концентратов / Ю. Д. Каминский, Н. И. Копылов. – Новосибирск : Изд-во СО РАН, 1999. – 123 с.

14. Копылов Н. И. Проблемы мышьяка при переработке минерального сырья / Н. И. Копылов, Ю. Д. Каминский // Химия в интересах устойчивого развития. – 1997. – Т.5. – Вып.3. – С. 221–258.

15. Физико-химические основы сульфидирования мышьяксодержащих соединений / С. М. Исабаев, А. С. Пашинкин, Э. Г. Мильке, М. И. Жамбеков. – Алма-Ата : Наука, 1986. – 184 с.

16. О взаимодействии в системе мышьяк-сера / С. М. Исабаев, Э. Г. Мильке, Т. А. Зиканова, А. Н. Полукаров // Комплексное использование минерального сырья. – 1989. – №3. – С. 43–46.

17. Термическая устойчивость и кинетика разложения сульфоарсенида никеля / В. Д. Чунаева, Р. А. Мулдагалиева, С. М. Исабаев, А. Н. Полукаров // Комплексное использование минерального сырья. – 1990. – №1. – С. 76–79.

18. Кинетика термического разложения CoAsS / В. Д. Чунаева, Р. А. Мулдагалиева, С. М. Исабаев, А. Н. Полукаров // Известия вузов. Цветная металлургия. – 1990. – №1. – С. 31–33.

19. Комплексная переработка мышьяковистого золото-кобальтового концентрата / С. М. Исабаев, А. Н. Полукаров, В. Д. Чунаева, Э. Г. Мильке, Ж. М. Шайхудинов // Комплексное использование минерального сырья. – 1986. – №5. – С. 45–50.

20. Чунаева В. Д. Термохимия сульфоарсенида, моноарсенида кобальта и сульфидирование кобальтмышьяковистого сырья пиритом : автореф. дис. …канд. хим. наук : 02.00.01 / Чунаева Виктория Даукеновна. – Караганда, 1995. – 18 с.

21. А. с. 1752803 СССР, С 22 В 23/00. Способ извлечения кобальта из пиритного и арсенопиритного концентратов / В. Д. Чунаева, Р. А. Мулдагалиева. – №4768329/02; заявл. 13.11.89; опубл. 07.08.92, Бюл. №29. – 4 с. : ил.

22. Поведение мышьяка при плавке медно-цинковых материалов / А. М. Халемский, С. Ф. Векслер, В. А. Луганов, Е. Н. Сажин, Г. А. Плахин // Цветные металлы. – 1986. – №4. – С. 37–39.

23. Пономарева Е. И. Мышьяк в свинцово-цинковом и медном производствах / Е. И. Пономарева, В. Д. Соловьева, В. В. Боброва // Комплексное использование минерального сырья. – 1978. – №1. – С. 66–71.

24. Опытно-промышленные испытания вакуум-термического способа выделения мышьяка из золотосодержащих флотационных концентратов / Л. С. Челохсаев, Р. А. Исакова, Б. З. Тарасенко, Ю. А. Селезнев // Цветные металлы. – 1980. – №9. – С. 25–27.

25. Вакуумтермическое выделение мышьяка из золотосодержащих концентратов Якутии / В. Е. Храпунов, Л. С. Челохсаев, Г. А. Исакова, М. М. Спивак // Цветные металлы. – 1993. – №4. – С. 9–11.

26. Исследование обжига мышьяковистых концентратов в различных средах / В. А. Востриков, Л. В. Ляшкевич, И. И. Смирнов, Н. М. Вострикова // Известия вузов. Цветная металлургия. – 1992. – №1-2. – С. 36–38.

27. Изменение фазового состава огарка при обработке водяным паром золотосодержащих сульфидных концентратов / В. А. Востриков, И. И. Смирнов,

Л. В. Ляшкевич, Н. М. Вострикова // Известия вузов. Цветная металлургия. – 1992. – №1-2. – С. 39–41.

28. Колмачихин В. Н. Разработка технологии шахтной плавки золото-мышьяковистых концентратов : автореф. дис. … канд. техн. наук : 05.16.03 / Колмачихин Валерий Николаевич. – Екатеринбург, 1997. – 23 с.

29. Выбор рациональной технологии переработки золотосодержащих труднообогатимых руд, упорных для цианирования (Кючус) / Б. А. Захаров, И. И. Ященко, М. Т. Жунусов, Я. М. Шнеерсон, Л. В. Чугаев // Цветные металлы Сибири – 2010: Сборник докладов второго международного конгресса (2–4 сент. 2010 г., Красноярск): / Отв. ред. чл.-корр. РАН Г. Л. Пашков, проф. П. В. Поляков. – Красноярск : ООО «Версо», 2010 г. – С. 299–304.

30. О взаимодействии моноарсенида кобальта с элементной серой / Н. Н. Жумабекова, А. С. Абрамов, В. Е. Храпунов, С. А. Требухов // Вестник КазНУ. – №5 (49). – 2007. – С. 231–234.

31. Копылов Н. И. Сульфидизирующий обжиг мышьяксодержащего кобальтового концентрата / Н. И. Копылов, Ю. Д. Каминский // Химическая технология. – 2007. – Т.8. – №8. – С. 341–345.

32. Каминский Ю. Д. Низкотемпературный обжиг кобальтового концентрата / Ю. Д. Каминский, Н.И. Копылов, Е. Н. Тимошенко // Химическая технология. – 2009 – №12. – С. 735–741.

33. Пат. 2030465 Российская Федерация, МПК^{6} C22B7/00. Способ переработки медно-свинцовых штейнов / Спитченко В. С., Баимбетов Б. С., Сагадиев Б. Х., Арчаков Р. Я., Тельбаев С. А., Ниетбаев М. А., Ходов Н. В. ; заявитель и патентообладатель Казах. политех. ин-т (KZ). – №484946/02 ; заявл. 10.07.90 ; опубл. 10.03.95. – 3 с.

34. Пат. 2100288 Российская Федерация, МПК^{6} C02F1/72. Способ очистки сточных вод и водных растворов солей щелочных металлов от мышьяка / Князев Б. А., Бабкина М. А. ; заявитель и патентообладатель Гос. ин-т технологии

орг. синтеза с опытным заводом. – №93027671/25 ; заявл. 18.05.93 ; опубл. 27.12.97. – 7 с. : ил.

35. Twidwel L. G. The removal of arsenic from aqueous solution by coprecipitation with iron (III) / L. G. Twidwell, R. G. Robins, J. W. Hohn // Arsenic Metallurgy: Fundamentals and Applications Edited by R. G. Reddy and V. Ramachandran TMS (The Minerals, Metals, Materials Society). – 2005. – P. 3–24.

36. Observation of surface precipitation of arsenate on ferrihydrite / Y. Jia, L. Xu, Z. Fang and G. P. Demopoulos // Environmental Science Technology. – 2006. – V.40. – №10. – P. 3248–3253.

37. New technology for arsenic removal from mining effluents / J. E. Langsh, M. Costa, L. Moore, P. Morais, A. Bellezza, S. Falcao // Journal of Materials Research and Technology. – 2012. – №1 (3). – P. 178–181.

38. Мешалкин А. В. Исследование и разработка процессов очистки сточных вод и отработанных технологических растворов от соединений мышьяка, галлия, индия и сурьмы с применением отработанных растворов травления меди : автореф. дис. …канд. техн. наук : 05.16.03 / Мешалкин Александр Васильевич. – М., 2000. – 23 с.

39. А. с. 186404 СССР, Кл. 12i, 27/02, МПК C 01b. Способ выделения мышьяка из растворов / А. К. Шарова, А. П. Штин, Е. Н. Кетова. – №1010788 ; заявл. 07.06.65 ; опубл. 03.10.66, Бюл. №19. – 2 с.

40. Пат. 2099291 Российская Федерация, МПК^{6} C02F1/58. Способ очистки кислых сточных вод от мышьяка и установка для его осуществления / Паюсов С. А., Халемский А. М., Попов Б. А. ; заявитель и патентообладатель Халемский А. М. – №95110253/25 ; заявл. 16.06.95; опубл. 20.12.97. – 5 с. : ил.

41. Пат. 2078052 Российская Федерация, МПК^{6} C0F1/463. Способ очистки сточных вод от мышьяка / Коваленко А. С., Фомин А. В., Венгель П. Ф., Рогов В. В., Молчанов С. В. ; заявитель и патентообладатель Коваленко А. С., Фомин А. В., Венгель П. Ф., Рогов В. В., Молчанов С. В. – №5030449/25 ; заявл. 03.03.92 ; опубл. 27.04.97. – 4 с.

42. Николаев А. В. Обезвреживание мышьяка при производстве цветных металлов и использование его в народном хозяйстве / А. В. Николаев, А. А. Мазурова // Цветные металлы. – 1972. – №1. – С. 15–17.

43. Twidwell L. G. Removal of arsenic from wastewaters and stabilization of arsenic bearing waste solids: summary of experimental studies / L. G. Twidwell, K. O. Plessas, P. G. Comba, D. R. Dahnke // Journal of Hasardous Materials. – 1994. – V. 36. – P. 69–80.

44. McCloskey J. Arsenic removal from mine and process waters by lime/phosphate precipitation: pilot scale demonstranion / J. McCloskey, L. G. Twidwell, M. G. Lee // Arsenic Metallurgy: Fundamentals and Applications Edited by R. G. Reddy and V. Ramachandran TMS (The Minerals, Metals, Materials Society). – 2005.

45. Пат. 2023730 Российская Федерация, МПК[5] С22И3/20, С22И30:04. Способ очистки щелочных растворов от мышьяка / Нерлов В. А., Баранов В. М., Яковлев А. П., Югай А. В., Капканщиков А. М., Бубнов В. К., Девбилов В. Ф., Штоллер Я. В., Кудряшов Е. К. ; заявитель и патентообладатель Целинный горно-химический комбинат. – №5015638/02 ; заявл. 02.07.91 ; опубл. 30.11.94. – 2 с. : ил.

46. Осаждение мышьяка сульфидсодержащими реагентами из сернокислых растворов / О. Г. Передерий, А. Е. Соколов, Н. Я. Любман, В. Е. Зиберов // Цветные металлы. – 1988. – №8. – С. 46–49.

47. Технология вывода мышьяка из металлургического цикла Медногорского медно-серного комбината / А. А. Хренников, П. В. Дубровин, Е. А. Васильев, А. Б. Лебедь, С. С. Набойченко // Цветные металлы. – 2008. – №11. – С. 71–73.

48. Выделение мышьяка из технологических растворов предприятий цветной металлургии / В. Ф. Травкин, В. Л. Кубасов, Е. В. Миронова, Ю. М. Глубоков // Цветная металлургия. – 2001. – №4. – С. 20–24.

49. Доманская А. В. Разработка комплекса мероприятий по минимизации негативного воздействия примесей мышьяка на окружающую среду (на примере производства очищенной термической фосфорной кислоты) : автореф. дис. …канд. техн. наук : 03.00.16 / Доманская Анна Вячеславовна. – СПб., 2007. – 20 с.

50. Хренников А. А. Закономерности взаимодействия сульфида цинка с арсенат-ионом в сернокислых растворах / А. А. Хренников, А. Б. Лебедь, С. С. Набойченко // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2007. – №3. – С. 7–11.

51. Пат. 2156823 Российская Федерация, МПК[7] C22B58/00, C22B3/44. Способ сульфидной очистки индийсодержащих растворов / Гейхман В. В., Казанбаев Л. А., Козлов П. А., Колесников А. В., Марченко А. К., Гиршенгорн А. П. ; заявитель и патентообладатель АОО Челябинский электрол. цинковый завод. – №2000100019/02 ; заявл. 05.01.00 ; опубл. 27.09.00. – 4 с. : ил.

52. Пат. 2006468 Российская Федерация, C01G28/00. Способ извлечения мышьяка (III) в виде трисульфида мышьяка из растворов мокрой очистки газов металлургического производства / Шубинок А. В. ; заявитель Шубинок А. В., патентообладатель ПО Балхашмедь. – №4808534/26 ; заявл. 19.02.90 ; опубл. 30.01.94. – 3 с.

53. Петров В. Г. Исследования превращений токсичных веществ в процессе трансформации техногенных продуктов и образований : дис. …д-ра хим. наук : 01.04.17, 03.00.16 / Петров Вадим Генрихович. – Ижевск, 2006. – 392 с.

54. Внедрение сульфидно-пиролюзитной технологии очистки от мышьяка сточных вод сернокислотного производства / О. Г. Передерий, А. С. Любимов, Л. А. Смирнов, А. М. Халемский, А. Е. Соколов // Цветные металлы. – 1982. – №6. – С. 32–35.

55. Волкова Н. А. Обезвреживание мышьяксодержащих хвостовых пульп обогатительных фабрик сульфидно-купоросным методом / Н. А. Волкова, Л. И. Тюленева, Л. А. Ященко // Цветные металлы. – 1980. – №9. – С.18–20.

56. Антипов Н. И. Вывод мышьяка из технологического цикла в производстве цветных металлов / Н. И. Антипов // Цветные металлы. – 1996. – №4. – С. 56–59.

57. Казанцев Е. И. Очистка сточных вод от мышьяка сорбционным методом / Е. И. Казанцев, Е. К. Степаненко, А. Н. Герасименко // Цветные металлы. – 1972. – №1. – С. 18–20.

58. Удаление ионов мышьяка (V) из растворов нанокристаллами β-FeO(OH) акаганеита / П. М. Соложенкин [и др.] // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2003. – №3. – С. 92–102.

59. Пат. 94028249 Российская Федерация, МПК[6] C02F1/28, C02F1/62. Способ очистки сточных вод от мышьяка / Зильберман М. В., Налимова Е. Г., Тиньгаева Е. А. ; заявитель и патентообладатель Уральский науч.-исслед. ин-т рег. экол. проблем. – №94028249/26 ; заявл. 27.07.94; опубл. 20.05.96. – 3 с. : ил.

60. Пат. 2039011 Российская Федерация, МПК[6] C01G28/00, B01J20/06. Способ извлечения мышьяка из растворов / Онорин С. А., Вольхин В. В., Ходяшев М. Б., Вольхин Д. В. ; заявитель и патентообладатель Онорин С. А., Вольхин В. В., Ходяшев М. Б., Вольхин Д. В. – №5020348/26 ; заявл. 29.12.91; опубл. 09.07.95. – 3 с. : ил.

61. Пат. 1748411 Российская Федерация, МПК[5] C02F1/42, C01G28/00 . Способ извлечения пятивалентного мышьяка из водных растворов / Попик В. П., Заманский В. Я., Павилайнен Ю. В. ; заявитель и патентообладатель НПО Радиевый ин-т им. В. Г. Хлопина – №4862080/26 ; заявл. 27.08.90; опубл. 15.07.94. – 3 с.

62. Twidwel L. G. A literature guide for removing arsenic from aqueous solution and long-term product storage / L. G. Twidwell, J. W. McCloskey // Arsenic Metallurgy: Fundamentals and Applications Edited by R. G. Reddy and V. Ramachandran TMS (The Minerals, Metals, Materials Society). – 2005.

63. Robins R. G. Removal of arsenic from drinking water by precipitation, adsorption or cementation / R. G. Robins, T. Nishimura, P. Singh // Nature. – 1998. – P. 31–42.

64. Arsenic removal from contaminated waters / D. J. Adams, X. Diaz, T. R. Mankhand, J. D. Miller, Phil Pennington and T. Chatwin // Arsenic Metallurgy: Fundamentals and Applications Edited by R. G. Reddy and V. Ramachandran TMS (The Minerals, Metals, Materials Society). – 2005. – P. 215–226.

65. Barakat M. A. Utilization of anion exchange resin Spectra/Gel for separation of arsenic from water / M. A. Barakat, S. Ismat-Shah // Arabian Journal of Chemistry. – 2013. – №6. – P. 307–311.

66. Sahai N. Role of Fe (II) and phosphate in arsenic uptake by coprecipitation / N. Sahai, Y. J. Lee, H. Xu, M. Ciardelli, J-F. Gaillard // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2007. – №71. – P. 193–210.

67. Jianhong H. Arsenic removal from wastewater by modified adsorbents / H. Jianhong, N. Feng, P. Fuquan, G. Qingwei // Procedia Engineering. – 2011. – 318. – P. 285–288.

68. Balderas-Valadez R. F. Porous silicon functionalization for possible arsenic adsorption / R. F. Balderas-Valadez, V. Agarwal // Nanoscale Research letters. – 2014. – №9. – P. 1–6.

69. Comparison of arsenic adsorption on lignite, bentonite, shale, and iron sand from Indonesia / K. K. Mar, D. Karnawati, D. P. E. Putra, T. Igarashi, C. B. Tabelin // Procedia Earth and Planetary Science. – 2013. – №6. – P. 242–250.

70. А. с. 1507732 СССР, С 01 G 28/00. Способ извлечения мышьяка из кислых растворов / А. К. Нуртаева, В. А. Захаров, В. А. Лобанов. – №4296881/31-26 ; заявл. 12.08.87 ; опубл. 15.09.89, Бюл. №34. – 2 с.

71. Пат. 2057071 Российская Федерация, МПК[6] C01G47/00, C01G55/00, C01G28/00. Способ извлечения рения, осмия и мышьяка из ренийсодержащей промывной серной кислоты / Трошкина И. Д., Майборода А. Б., Малыхин В. Ф., Чекмарев А. М., Обручников А. В. ; заявитель и патентообладатель Московский

хим.-техн. ин-т им. Д. И. Менд. – №93016631/26 ; заявл. 31.03.93; опубл. 27.03.96. – 2 с.

72. Пат. 2260068 Российская Федерация, МПК[7] C22B30/04, C22B3/28, C22B3/38. Экстракционный способ извлечения мышьяка (+5) из кислых сульфатных растворов / Травкин В. Ф., Глубоков Ю. М., Миронова Е. В. ; заявитель и патентообладатель Моск. гос. акад. тонкой хим. техн. им. М. В. Ломоносова. – №2004128644/02 ; заявл. 28.09.04 ; опубл. 10.09.05. – 5 с. : ил.

73. Антипов Н. И. О классах токсичности и степени опасности мышьяксодержащих промышленных отходов / Н. И. Антипов, Л. Н. Васильева // Цветные металлы. – 1992. – №3. – С. 9–11.

74. Экспериментальное моделирование окислительного выщелачивания хвостов передела никель-кобальтовых руд / О. Л. Гаськова, Е. П. Бортникова, С. Б. Бортникова, Н. В. Андросова // Химия в интересах устойчивого развития. – 2000. – Т.8. – Вып.3. – С. 373–380.

75. Бортникова С. Б. Геохимия техногенных систем / С. Б. Бортникова, О. Л. Гаськова, Е. П. Бессонова. – Новосибирск : Академ. изд-во «Гео», 2006. – 169 с.

76. Копылов Н. И. Проблемы мышьяксодержащих отвалов / Н. И. Копылов; под ред. Г. А. Толстикова. – Новосибирск : Академическое изд-во «Гео», 2012. – 182 с.

77. Гамаюрова В. С. Мышьяк в экологии и биологии / В. С. Гамаюрова. – М. : Наука, 1993. – 208 с.

78. Mehmood A. Mechanisms of arsenic adsorption in calcareous soils / A. Mehmood, R. Hayat, M. Wasim, M. S. Akhtar // J. agric. Boil. Sci. – 2009. – №1 (1). – P. 59–65.

79. Deutsch W. J. In siti arsenic remediation complicated by carbonate / W. J. Deutsch, M. Pavish // Procedia Earth and Planetary Science. – 2013. – №7. – P. 211–214.

80. Alarcon R. Liberation of adsorbed and co-precipitated arsenic from jarosite, schwertmannite, ferrihydrite and goethite in seawater / R. Alarcon, J. Gaviria, B. Dold // Minerals. – 2014. – №4. – P. 603–620.

81. Drahota P. Secondary arsenic minerals in the environment: a review / P. Drahota, M. Fillppi // Env. Int. – 2009. – V. 35. – P. 1243–55.

82. Molecular and structural investigation of Yukonite (synthetic and natural) and its relation to Arseniosiderite / M. L. Gomez, L. Becze, R. I. R. Blyth, J. N. Cutler, G. P. Demopoulos // Geochim. et Comsmochim. Acta. – 2010. – 17 p.

83. Bluteau M. The dissolution of scorodite in gypsum-saturated waters:evidence of Ca–Fe–AsO_4 mineral formation and its impact on Arsenic retention / M. Bluteau, L. Besze, G. P. Demopoulos // Hydromet. – 2009. – V. 97. – P. 221–27.

84. Jia Y. Coprecipitation of arsenate with iron (III) in aqueous sulfate media: effect of time, lime as base and co-ions on arsenic retention / Y. Jia, G. P. Demopoulos // Water Research. – 2008. – №42 (93). – P. 661–668.

85. Johnston R. B. Solubility of Symplesite (ferrous arsenate): implications fo reduced grounwaters and other geochemical environments / R. B. Johnston, Singer // SSSAJ. – 2007. – №71 (1). – P. 101–107.

86. Аптикаев Р. С. Соединения мышьяка в почвах природных и антропогенных ландшафтов: автореф. дис. …канд. биол. наук : 03.00.27 / Аптикаев Родион Сергеевич. – М., 2005. – 28 с.

87. Солодухина М. А. Мышьяк в компонентах ландшафтов Шерловогорского рудного района : автореф. дис. …канд. геогр. наук : 25.00.23 / Солодухина Мария Анатольевна. – Томск, 2012. – 19 с.

88. Изучение трансформации химических форм мышьяка в водной экосистеме техногенного озера / О. В. Шуваева, О. С. Кощеева, Т. М. Корда, С. Б. Бортникова // Геохимическая экология и биогеохимическое изучение таксонов биосферы: Материалы 3-й Российской биогеохимической школы (4–8 сент. 2000 г., Горно-Алтайск). – Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2000. – С. 297–298.

89. Шишмарева Е. А. Рекуперативная технология экобетонирования мышьяксодержащих отвалов : автореф. дис. …канд. техн. наук : 25.00.36 /Шишмарева Екатерина Александровна. – Иркутск, 2007. – 18 с.

90. Лазарева Е. В. Поведение мышьяка и сурьмы в процессе гипергенного преобразования отходов цианирования золото-арсенопирит-кварцевых руд : автореф. дис. …канд. геол.-мин. наук : 25.00.09 / Лазарева Елена Владимировна. – Новосибирск, 2003. – 20 с.

91. Седова В. А. Об условиях вымывания мышьяка из отвальных сульфидных продуктов / В. А. Седова, Н. Н. Вишнякова // Цветные металлы. – 1980. – №9. – С. 21–22.

92. Качор О. Л. Разработка экологически безопасной технологии переработки мышьяксодержащих отходов горно-перерабатывающей промышленности : автореф. дис. …канд. техн. наук : 25.00.36 / Качор Ольга Леонидовна. – Иркутск, 2011. – 19 с.

93. Бузур-оол Д. Б. Изучение растворимости в воде мышьяка из кобальто-мышьяковых руд и продуктов их переработки / Д. Б. Бузур-оол, Б. В. Вольфцун, Б. Д. Шимит // Цветные металлы. – 1968. – №1. – С. 42–44.

94. Забелин В. И. Геоэкологический мониторинг территории месторождения кобальт-мышьяковых руд и горно-обогатительного комбината «Тувакобальт» / В. И. Забелин, В. В. Заика, В. И. Лебедев // Экология и здоровье: Материалы научно-практ. конф. (7 июня 1994 г., Кызыл). – Кызыл : Тув. кн. изд-во, 1995. – С. 62–65.

95. Ондар У. В. Химико-экологическое исследование почв / У. В. Ондар, Н. И. Соднам // Россия и Тува: 60 лет вместе: Материалы научно-практической конференции. – Кызыл, 2004. – С. 165–172.

96. Бортникова С. Б. Геохимия тяжелых металлов в техногенных системах (вопросы формирования, развития и взаимодействия с компонентами экосферы) : дис. … д-ра геол.-мин. наук : 25.00.09 / Бортникова Светлана Борисовна. – Новосибирск, 2001. – 48 с.

97. Досмухамедов Н. К. Утилизация промышленных отходов / Н. К. Досмухамедов, В. П. Меркулова // Горный журнал Казахстана. – 2010. – С. 33–38.

98. Исабаев С. М. Вывод мышьяка в нетоксичной сульфидной форме из медно-мышьяковых шламов / С. М. Исабаев, Х. Кузгибекова, Э. Г. Мильке // Комплексное использование минерального сырья. – 1982. – №7. – С. 74–76.

99. А. с. 773111 СССР, М. Кл^3 С 22 В 7/02. Способ удаления мышьяка из пылей свинцово-цинкового производства / С. М. Исабаев, А. Н. Полукаров, К. Жумашев и др. – №2743159/22-02 ; заявл.02.04.79 ; опубл. 23.10.80, Бюл. №39. – 6 с.

100. А. с. 990841 СССР, М. Кл.^{3} С 22 В 7/02, С 22 В 30/04. Способ удаления мышьяка из свинец-цинкосодержащих пылей / С. М. Исабаев, К. Жумашев, Э. Г. Мильке, Х. Кузгибекова. – №3349917/22-02 ; заявл. 22.10.81; опубл. 23.01.83, Бюл. №3. – 8 с. : ил.

101. А. с. 908881 СССР, М. Кл.^{3} С 22 В 7/00. Способ удаления мышьяка из медно-мышьяковистых шламов / С. М. Исабаев, А. Н. Полукаров, Х. Кузгибекова, Э. Г. Мильке, К. Жумашев. – №2940288/22-02 ; заявл. 16.06.80 ; опубл. 28.02.82, Бюл. №8. – 4 с.

102. А. с. 937333 СССР, М. Кл.^{3} С 01 G 28/00. Способ извлечения мышьяка из медно-мышьяковистого шлама / С. М. Исабаев, А. Н. Полукаров, Х. Кузгибекова, Э. Г. Мильке, К. Жумашев, Д. А. Таланкеров, Н. И. Ильясов, Б. Г. Переедов, В. К. Лайкин. – №2992498/23-26 ; заявл. 22.08.80; опуб. 23.06. 82, Бюл. №23. – 6 с. : ил.

103. А. с. 1028733 СССР, МКИ^3 С 22 И 7/00. Способ переработки шпейзы / С. М. Исабаев, Э. Г. Мильке, Х. М. Кузгибекова, Б. К. Касенов, К. Жумашев, А. М. Интыкбаев. – №3321077/22-02 ; заявл. 24.07.81 ; опубл. 15.07.83, Бюл. №26. – 4 с.

104. А. с. 1134616 СССР, С 22 В 3/00. Способ переработки медных шликеров / С. М. Исабаев, Э. Г. Мильке и др. – №3561004/22-02 ; заявл.04.03.83 ; опубл. 15.01. 85, Бюл. №2. –8 с. : ил.

105. А. с. 1814275 СССР, С 01 G 28/00. Способ получения мышьяковой кислоты / Х. М. Кузгибекова, С. М. Исабаев, Э. Г. Мильке, Л. Ф. Сивак, Т. А. Зиканова. – №4868946/26 ; опубл. 24.09. 90. – 4 с. : ил.

106. Мильке Э. Г. Пирометаллургическая переработка медно-мышьяковистого шлама / Э. Г. Мильке, Х. М. Кузгибекова, С. М. Исабаев // Комплексное использование минерального сырья. – 1990. – №1. – С. 64–66.

107. Кузгибекова Х. М. Исследование и разработка способов вывода мышьяка из медных промпродуктов медно-свинцового производства: автореф. дис. …канд. техн. наук : 15.16.03 / Кузгибекова Ханат Мукашевна. – Алма-Ата, 1991. – 27 с.

108. Копылов Н. И. К вопросу проблемы мышьяковых отвалов ЗИФ / Н. И. Копылов, Ю. М. Каплин, Ю. Д. Каминский // Абишевские чтения-2006: Материалы международной научно-практической конференции. – Казахстан, Караганда : ХМИ им. Ж. Абишева, 2006. – С. 42–45.

109. Peterson M. // Journal of Hasardous Materials. – 1985. – V.12. – P. 225–229.

110. Килибаев Е. О. Разработка процесса сульфидирования мышьяксодержащих материалов : автореф. дис. …канд. техн. наук :05.16.02 / Килибаев Еркебулан Омирлиевич. – Алматы, 2007. – 10 с.

111. Исакова Р. А. Основы вакуумной пироселекции полиметаллического сырья / Р. А. Исакова, В. Н. Нестеров, Л. С. Челохсаев. – Алма-Ата : Наука, 1973. – 253 с.

112. Вакуумтермическое удаление мышьяка из промпродуктов и отходов металлургических производств с использованием сульфидизаторов / А. В. Ниценко, В. Е. Храпунов, А. С. Абрамов, С. А. Требухов, М. Молдабаев // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2009. – №6. – С. 70–73.

113. А. с. 464531 СССР, М. Кл. С 01b 27/02. Способ переработки мышьяксодержащих отходов / А. Н. Петров, Т. Ф. Тельных, Г. И. Попова и др. – №1877681/23-26 ; заявл. 29.01.73; опубл. 25.03.75, Бюл. №11. – 4 с.

114. Marcuson S. W. // Minerals Sci. Eng. – 1980. – V. 12 (1). – P. 21–26.

115. Чурсин А. С. Технология обезвреживания мышьяксодержащего сырья, отходов и промпродуктов / А. С. Чурсин, Н. Г. Серба, А. М. Акимбаева // Цветные металлы. – 2008. – №6. – С. 42–44.

116. Вишняков С. Н. Исследование технологических параметров неочищенного пылегазового потока при переработке пыли, содержащей мышьяк : автореф. дис. …канд. техн. наук : 05.16.03 / Вишняков Сергей Николаевич. – Усть-Каменогорск, 2000. – 25 с.

117. Литвилль К. // Trans. Amer. Inst. Min. and Met. Eng. 1925. V. 71. P. 953. (Цит. по: Гофман Г. О. Металлургия свинца / Пер. с нем. под ред. акад. Г. Г. Уразова. – М.; Л.: Цветметиздат., 1932. – С. 656).

118. Садилова Л. Г. Переработка шпейзы свинцового производства / Л. Г. Садилова, Ф. М. Лоскутов // Известия вузов. Цветная металлургия. – 1958. – №5. – С. 38–49.

119. Каминский Ю. Д. Вывод мышьяка из отвалов кобальтового производства / Ю. Д. Каминский, Н. И. Копылов // Цветные металлы Сибири–2009 : Сборник докладов первого международного конгресса (8–10 сент. 2009 г., Красноярск) / Отв. ред. чл.-корр. РАН Г. Л. Пашков, проф. П. В. Поляков. – Красноярск : ООО Версо, 2009. – С. 513–515.

120. Копылов Н. И. Комбинированный способ извлечения мышьяка из отвалов / Н. И. Копылов, Ю. Д. Каминский, А. П. Очур-оол // Химическая технология. – 2011. – Том 12. – №8. – С. 498–500.

121. Рцхиладзе В. Г. Мышьяк / В. Г. Рцхиладзе. – М. : Изд-во Металлургия, 1969. – 176 с.

122. Восстановление трихлорида мышьяка водородом / Н. А. Потолоков [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2007. – Т. 80. – Вып.1. – С. 3–8.

123. Каратаев Е. Н. Процессы детоксикации и утилизации высокотоксичных соединений мышьяка : автореф. дис. …д-ра хим. наук : 02.00.01 / Каратаев Евгений Николаевич. – Нижний Новгород, 2009. – 43 с.

124. Турыгин В. В. Физико-химические основы технологии электрохимического синтеза гидридов мышьяка, фосфора и германия : автореф. дис. …д-ра хим. наук : 05.17.03 / Турыгин Виталий Валерьевич. – М., 2011. – 36 с.

125. Колобов А. В. Изменение оптических свойств халькогенидных стеклообразных полупроводников системы мышьяк-селен, стимулированные внешними воздействиями : дис. … канд. физ.-мат. наук : 01.04.10 / Колобов Александр Владимирович. – Ленинград, 1983. – 184 с.

126. Наливайко А. И. Технология переработки мышьяксодержащих композиционных материалов : автореф. дис. …канд. техн. наук : 05.27.16 / Наливайко Александр Иванович. – Саратов, 2000. – 18 с.

127. Капашин В. П. Научные основы переработки высокотоксичных мышьяксодержащих композиционных материалов : автореф. дис. …д-ра техн. наук : 02.00.16 / Капашин Валерий Петрович. – Саратов, 2000. – 38 с.

128. Ахметов К. Т. О попутном извлечении мышьяка из отходов металлургического производства / К. Т. Ахметов, Н. Н. Кубышев, К. С. Дашков // Цветные металлы. – 1963. – №2. – С. 42–45.

129. Производство, применение, свойства первого в России хромомедного-мышьякового (ССА) антисептика УЛТАН // Материалы межрегион. науч.-техн. конф. – Екатеринбург : УрГЛТУ, 2006. – 55 с.

130. Производство арсенатов на базе комбината «Тувакобальт» / И. Д. Исаев, А. В. Гидалевич, И. В. Стаценко, В. Д. Матвеев, В. Г. Троянова, В. П. Супрунов, Г. Л. Пашков, В. Е. Миронов // Перспективы развития малотоннажной химии : Тезисы докладов региональной конференции Сибири и Дальнего Востока. – Красноярск, 1989. – С. 17.

131. Продукция комбината «Тувакобальт» - основа для приготовления катализаторов полного окисления топлива / И. Д. Исаев, В. Г. Троянова, В. П.

Супрунов, С. В. Дроздов, Г. Б. Бараник, В. Д. Матвеев, Е. Н. Козлова, Г. Л. Пашков, В. Е. Миронов // Перспективы развития малотоннажной химии : Тезисы докладов региональной конференции Сибири и Дальнего Востока. – Красноярск, 1989. – С. 16.

132. Валиуллина В. А. Мышьякорганические биоциды / В. А. Валиуллина, В. И. Гаврилов // Химия и применение элементоорганических соединений: Вестник Казанского технологического университета. – 1998. – №1. – С. 28–38.

133. К вопросу решения проблемы мышьяковых отвалов металлургии цветных металлов и золота / Н. И. Копылов, В. П. Литвинов, Ю. Д. Каминский, Ю. М. Каплин // Химическая технология. – 2005. – №8. – С. 22–28.

134. Экологические и физико-механические аспекты использования мышьяксодержащих лакокрасочных покрытий / Н. И. Копылов, В. П. Литвинов, Ю. М. Каплин, Ю. Д. Каминский // Химическая технология. – 2005. – №9. – С. 20–25.

135. Копылов Н. И. Комплексная безотвальная переработка упорного золотомышьякового сырья - технология двадцать первого века / Н. И. Копылов, Ю. М. Каплин, Ю. Д. Каминский // Теоретическая и экспериментальная химия : Материалы III международной конференции. – Караганда : Гос. университет им. Е. А. Букетова, 2006. – С. 25–29.

136. Копылов Н. И. Безотвальная переработка упорного мышьяксодержащего сырья – технологии XXI века / Н. И. Копылов, Ю. Д. Каминский // Цветные металлы Сибири–2009 : Сборник докладов первого международного конгресса (8–10 сент. 2009 г., Красноярск) / Отв. ред. чл.-корр. РАН Г. Л. Пашков, проф. П. В. Поляков. – Красноярск : ООО Версо, 2009. – С. 507–512.

137. Поведение мышьяка в морской воде в зависимости от природы инертного носителя / Н. И. Копылов [и др.] // Химическая технология. – 2006. – №1. – С. 26–30.

138. Многотоннажное использование мышьяка в производстве противообрастающих покрытий / Н. И. Копылов [и др.] // Химическая технология. – 2006. – №9. – С. 43–46.

139. Шишкин Н. Н. Кобальт в рудах месторождений СССР / Н. Н. Шишкин. – М. : Недра, 1973. – 320 с.

140. Бузур-оол Д. Б. Переработка аммиачно-карбонатных растворов от выщелачивания кобальт-мышьяковистых полиметаллических руд месторождения Хову-Аксы : отчет Сибцветметниипроект / Д. Б. Бузур-оол. – Красноярск, 1963. – 92 с.

141. Резник И. Д. Кобальт : Т. 2 / И. Д. Резник, С. И. Соболь, В. М. Худяков. – Т.2, М. : Машиностроение, 1995. – 470 с.

142. Набойченко С. С. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов / С. С. Набойченко, Л. П. Ни, Я. М. Шнеерсон, Л. В. Чугаев. – Екатеринбург: ГОУ УГТУ-УПИ, 2002. – 940 с.

143. Аммиачная гидрометаллургия / В. Е. Миронов, Г. Л. Пашков, Т. В. Ступко, Д. Г. Пашков. – Новосибирск : Наука, 2001. – 196 с.

144. Дроздов С. В. Осадительно-дистилляционная технология селективного извлечения меди, никеля и кобальта из аммиачно-карбонатных растворов : дис. … канд. техн. наук : 05.16.03 / Дроздов Сергей Васильевич. – Красноярск, 1994. – 109 с.

145. Пивторак Н. И. Магнезиальная очистка аммиачно-карбонатных растворов от мышьяка / Н. И. Пивторак, Г. Н. Доброхотов // Цветные металлы. – 1977. – №5. – С. 26–8.

146. Изучение вещественного состава серебросодержащего сырья, разработка технологии его добычи и способов извлечения серебра из текущего производства и из карт захоронения отходов комбината «Тувакобальт» : отчет о НИР Тувинского комплексного отдела СО РАН / Лебедев В. И. – Кызыл, 1992. – 215 с.

147. Новые процессы углубленной и комплексной переработки минерального и вторичного сырья : отчет о НИР ТКО СО РАН / Дружинкин И. Ф. – Кызыл, 1992. – 183 с.

148. Исследование физико-химических характеристик шламов комбината «Тувакобальт» и процессов их переработки / Ю. Д. Каминский, Н. И. Копылов, Б. К. Кара-Сал, М. О. Молдурушку [и др.] // Создание технологий и оборудования высокоэффективной экологически безопасной переработки минерального сырья и техногенных отходов (на примере объектов горнопромышленных агломераций Тувы и сопредельных регионов) : сводный отчет по конкурсному проекту СО РАН №28.4.8 / Ю. Д. Каминский [и др.]. – Кызыл : ТувИКОПР СО РАН, 2006. – Гл. 1. – С. 7–29.

149. Молдурушку Р. О. Изучение выщелачивания шламов комбината «Тувакобальт» аммиачно-карбонатным раствором / Р. О. Молдурушку, Ю. Д. Каминский, Е. Н. Тимошенко // Цветные металлы Сибири–2009 : Сборник докладов первого международного конгресса (8–10 сент. 2009 г., Красноярск) / Отв. ред. чл.-корр. РАН Г. Л. Пашков, проф. П. В. Поляков. – Красноярск : ООО Версо, 2009. – С. 469–472.

150. Молдурушку Р. О. Определение химического состава растворов выщелачивания шламов комбината «Тувакобальт» / Р. О. Молдурушку, Ю. Д. Каминский, М. П. Куликова // Вестник КазНУ. Сер. Химическая. – 2007. – №5(49). – С. 243–247.

151. ГОСТ 4152-89 Гос. комитет СССР по управлению качеством продукции и стандартам. Вода питьевая. Метод определения массовой концентрации мышьяка / И. В. Серякова, С. С. Солдатова. – М. : Изд-во стандартов, 1990. – 8 с.

152. Булатов М. И. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа / М. И. Булатов, И. П. Калинкин. – Ленинград : Изд-во Химия, 1968. – 384 с.

153. Адлер Ю. П. Введение в планирование эксперимента. – М.: Изд-во «Металлургия», 1969. – 160 с.

154. Kopylov N.I., Solotchina E.P., Shoeva T.E. Behavior of Tuva clays mixtures with slime and cake of dearsenation from Khovu-Aksy dumps during roasting // Complex Use of Mineral Resources. – 2017. – №2. – P. 65–71.

155. Молдурушку М. О. Изучение состава мышьяксодержащих отходов комбината «Тувакобальт» / М. О. Молдурушку // Естественные и технические науки. – 2013. – №5. – С. 188–191.

156. Поведение мышьяка в растворах выщелачивания шламов комбината «Тувакобальт» / Р. О. Молдурушку, Ю. Д. Каминский, Е. Н. Тимошенко, Х. Б. Манзырыкчы // Состояние и освоение природных ресурсов Тувы и сопредельных регионов Центральной Азии. Геоэкология природной среды и общества: сборник научн. трудов ТувИКОПР СО РАН. – Кызыл, 2010. – С. 98–101.

157. Копылов Н. И. Удаление мышьяка из отвальных кеков комбината «Тувакобальт» / Н. И. Копылов, Ю. Д. Каминский, Р. О. Молдурушку // Химическая технология. – 2009. – Том 10. – №11. – С. 669–673.

158. Переработка шламов комбината «Тувакобальт» с получением продуктов мышьяка / Р. О. Молдурушку, Ю. Д. Каминский, Н. И. Копылов, А. В. Полугрудов, Т.Е. Шоева // Цветные металлы Сибири–2010 : Сборник докладов второго международного конгресса (2–4 сент. 2010 г., Красноярск) / Отв. ред. чл.-корр. РАН Г. Л. Пашков, проф. П. В. Поляков. – Красноярск : ООО Версо, 2010. – С. 243–246.

159. Кара-Сал Б. К. Оптимизация водного выщелачивания обожженных отходов извлечения кобальтового концентрата / Б. К. Кара-Сал, М. О. Молдурушку, А. П. Очур-оол // Естественные и технические науки. – 2012. – №3. – С. 348–351.

160. Молдурушку М.О. Исследование процесса выщелачивания огарка с применением многофакторного эксперимента / М.О. Молдурушку, А.Ф. Чульдум, Б.К. Кара-Сал // Успехи современной науки. – 2017. – №11. – С. 49–53.

161. Молдурушку М. О. Исследование процесса водного выщелачивания обожженных отходов / М. О. Молдурушку, Б. К. Кара-Сал, А. П. Очур-оол // Состояние и освоение природных ресурсов Тувы и сопредельных регионов Центральной Азии. Геоэкология природной среды и общества: выпуск 12. – Кызыл : ТувИКОПР СО РАН, 2012. – С. 131–132.

162. Кара-Сал Б. К. Влияние технологических параметров при осаждении сульфида мышьяка из арсенатно-карбонатного раствора / Б. К. Кара-Сал, М. О. Молдурушку, К. К. Чульдум // Техника и технология. – 2012. – №3. – С. 60–63.

163. Молдурушку М. О. Очистка арсенатного раствора от мышьяка замораживанием / М. О. Молдурушку, Ш. Н. Солдуп, К. К. Чульдум // Фундаментальные исследования. – 2015. – №2 (часть 9). – С. 1862–865.

164. Извлечение мышьяка из отходов кобальтового производства комбинированным способом / М. О. Молдурушку, Х. Б. Манзырыкчы, Ю. Д. Каминский, Н. И. Копылов // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья: Материалы XVI международной научно-технической конференции (6–7 апреля 2011 г., Екатеринбург). – Екатеринбург : Форт Диалог-Исеть, 2011. – С. 222–226.

165. Молдурушку М. О. Исследование поведения и распределения мышьяка по продуктам переработки отходов / М. О. Молдурушку, Б. К. Кара-Сал, Ш. Н. Солдуп // Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение. – 2015. – №3 (43). – С.162–166.

166. Молдурушку М. О. Влияние технологических параметров при извлечении мышьяка в раствор / М. О. Молдурушку // Естественные и технические науки. – 2014. – №4. – С. 154–157.

167. Молдурушку М. О. Исследование состава полученных продуктов обжига и выщелачивания при переработке отходов комбината «Тувакобальт» / М. О. Молдурушку, Б. К. Кара-Сал, К.К. Чульдум // Современные наукоемкие технологии. – 2016. – №11 (часть 2). – С. 270–273.

168. Молдурушку М. О. Выделение диоксида кремния и сульфида мышьяка из арсенатного раствора / М. О. Молдурушку, Б. К. Кара-Сал, Х. Б. Манзырыкчы // Региональная экономика: технологии, экономика, экология и инфраструктура: Материалы Международной научно-практической конференции (14–19 октября). – Кызыл. – 2015. – С. 266–268.

ПРИЛОЖЕНИЕ А



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2637870

Способ извлечения мышьяка из отходов аммиачно-автоклавного передела кобальтовых руд

Патентообладатель: ***Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Тувинский институт комплексного освоения природных ресурсов СО РАН (ТувИКОПР СО РАН) (RU)***

Авторы: ***Молдурушку Маргарита Очур-ооловна (RU), Кара-Сал Борис Комбуй-оолович (RU), Копылов Николай Иванович (RU), Чульдум Кежик Кан-оолович (RU)***

Заявка № **2015155418**
Приоритет изобретения **23 декабря 2015 г.**
Дата государственной регистрации в Государственном реестре изобретений Российской Федерации **07 декабря 2017 г.**
Срок действия исключительного права на изобретение истекает **23 декабря 2035 г.**

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФГБУН
Тувинского института
комплексного освоения
природных ресурсов СО РАН
к.т.н. В.И. Котельников
«09» ноября 2017 г.

АКТ
о проведении опытно-промышленных работ по удалению мышьяка из отходов горно-обогатительного комбината «Тувакобальт»

Комиссия в составе: заместителя директора по научной работе к.г.-м.н. А.А. Монгуш, заведующего лабораторией материаловедения д.т.н. Б.К. Кара-Сал, научного сотрудника лаборатории материаловедения К.К. Чульдум, научного сотрудника лаборатории материаловедения М.О. Молдурушку составили настоящий акт о том, что на опытно-промышленной установке гидрохимической переработки минерального сырья, разработанной в ТувИКОПР СО РАН, проведены экспериментальные работы по переработке отходов кобальтового производства: процессы водного выщелачивания огарка и осаждения сульфида мышьяка из раствора.

Переработка мышьяксодержащих отходов проведена при следующих условиях: водное выщелачивание огарка при 70°С, соотношении Т:Ж=1:4 в течение 30 мин; осаждение сульфида мышьяка из раствора проведено сульфидом натрия в кислой среде (pH=3) при 50°С в течение 1 часа.

В результате проведения опытно-промышленных испытаний по удалению мышьяка из отходов комбината достигнуто снижение содержания мышьяка с 3 мас.% в исходном материале до 0,7 мас.% в продукте выщелачивания, при этом оставшаяся доля мышьяка находится в связанном состоянии и не представляет опасности для окружающей среды.

Зам. директора по научной работе, к. г.-м. н. А.А. Монгуш
Зав. лабораторией Материаловедения, д.т.н. Б.К. Кара-Сал
Научный сотрудник лаборатории Материаловедения К.К. Чульдум
Научный сотрудник лаборатории Материаловедения М.О. Молдурушку

ПРИЛОЖЕНИЕ В

УТВЕРЖДАЮ

Ректор ФГБОУ ВО

«Тувинский государственный университет»

д. филос. н. _____ О.М. Хомушку

«05» февраля 2018 г.

АКТ

об использовании результатов диссертационных исследований М.О. Молдурушку по теме «Разработка технологии извлечения мышьяка из отходов аммиачно-автоклавного передела кобальтсодержащих руд» в научно-исследовательской работе Тувинского государственного университета

Комиссия в составе: руководителя научно-производственного центра «Силикат» Тувинского государственного университета, к.т.н. Р.Н. Сандан, зав. лабораторией кафедры «Промышленное и гражданское строительство» Тувинского государственного университета, к.т.н. С.С. Саая и старшего преподавателя кафедры «Промышленное и гражданское строительство», к.т.н. Н.М. Биче-оол, настоящим актом подтверждает, что результаты диссертационной работы М.О. Молдурушку по удалению мышьяка из отходов кобальтового производства, выполненной в Тувинском институте комплексного освоения природных ресурсов СО РАН под руководством д.т.н. Б.К. Кара-Сал, использованы в учебном процессе по дисциплине «Технологические основы производства строительных материалов» в рамках подготовки магистров по программе «Технология производства строительных материалов и изделий»; а также использованы в качестве сырьевых материалов в научно-исследовательской работе кафедры «Промышленное и гражданское строительство» по получению керамических материалов из переработанных и очищенных отходов промышленности.

На основе продукта выщелачивания отходов кобальтового производства путем полусухого прессования (влажность порошка 10 %, величина удельного давления Р=25 МПа) и последующего обжига в пределах 900–1100°С получены керамические изделия пористого и плотного черепка прочностью 10–15 и 45–50 МПа, водопоглощением 10–16 и 2–6 %.

Руководитель НПЦ «Силикат», к.т.н. Р.Н. Сандан

Зав. лабораторией кафедры ПГС, к.т.н. С.С. Саая

Старший преподаватель, к.т.н. Н.М. Биче-оол

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает огромную благодарность д.т.н. Копылову Н. И., к.т.н. Каминскому Ю. Д. за инициирование и предложение данной темы, организацию работ по данному направлению, непосредственное участие в проведении исследований. Особую благодарность автор выражает д.т.н. Копылову Н. И за ценные критические замечания, рекомендации в постановке работ. Большую благодарность автор выражает руководителю д.т.н. Кара-Сал Б. К. за руководство и помощь при подготовке работы. Автор выражает огромную благодарность сотрудникам лаборатории Геотом ТувИКОПР СО РАН к.т.н. Полугрудову А. В., инж. Тимошенко Е. Н., Очур-оол А. П., м.н.с. Манзырыкчы Х. Б., н.с. Чульдум К. К., м.н.с. Солдуп Ш. Н., Шоевой Т. Е., инж. Авруцкой З. Ф. за активное участие в выполнении данной работы. Огромную благодарность автор выражает к.х.н. Тас-оол Л.Х., н.с. Чульдум А.Ф. Автор искренне признателен д.г.-м.н. Лебедеву В. И. за помощь и постоянную поддержку в работе.