

На правах рукописи



Молдурушку Маргарита Очур-ооловна

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

05.17.01 – Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Томск – 2018

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Тувинском институте комплексного освоения природных ресурсов Сибирского
отделения Российской академии наук (ТувИКОПР СО РАН)

Научный руководитель **Кара-Сал Борис Комбуй-оолович,**
доктор технических наук

Официальные оппоненты **Петров Вадим Генрихович**
доктор химических наук, ФГБУН «Удмуртский
федеральный исследовательский центр УрО
РАН», г. Ижевск, ведущий научный сотрудник
Института механики

Антропова Инна Германовна
кандидат технических наук, ФГБУН Байкальский
институт природопользования СО РАН, г. Улан-
Удэ, заведующая лабораторией химии и
технологии природного сырья

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт химии и химической
технологии СО РАН – обособленное
подразделение Федерального исследовательского
центра «Красноярский научный центр СО РАН»,
г. Красноярск

Защита диссертации состоится «26» декабря 2018 г. в 16:30 на заседании
диссертационного совета Д 212.269.14 при федеральном государственном
автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный
исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050,
г. Томск, пр. Ленина, 2, 10-й корпус, ауд. 307.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке
Национального исследовательского Томского политехнического университета по
адресу: г. Томск, ул. Белинского, д. 53а, и на сайте:
<http://portal.tpu.ru/council/4060/worklist>.

Автореферат разослан « » октября 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Д. Г. Видяев

Общая характеристика работы

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-Аксынського 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-Аксынського 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-Аксынського 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 отдельного 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 °С для шихты шлам/карбонат натрия 1:1, и интервал температур 640–740 °С для шихты шлам/карбонат натрия/уголь 1:1:0,1; продолжительность обжига 1,5 часа; температура водного выщелачивания огарка 80 °С, соотношение Т:Ж = 1:6. В интервале температур 640–740 °С 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 °С 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 °С 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 °С за счет того, что при этой температуре термодинамически возможно взаимодействие с карбонатом натрия арсенатов ряда $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 - \text{AlAsO}_4 - \text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2 - \text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 - \text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 - \text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 - \text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 - \text{FeAsO}_4$. При повышении температуры обжига от 800 °С до 860 °С 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 °С для соотношения шлам/карбонат натрия 1:1, при 640–740 °С для соотношения шлам/карбонат натрия/уголь 1:1:0,1, продолжительности обжига 1,5 часа и водного выщелачивания при 80 °С, 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.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследований, показаны научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе представлен обзор литературных источников по способам удаления мышьяка из технологических процессов, методам обезвреживания и переработки мышьяксодержащих отходов. Рассмотрены экологические аспекты хранения и влияния отходов на окружающую среду, возможность вовлечения в переработку отходов с предварительным удалением из них мышьяка в малорастворимую сульфидную форму, что позволит извлечь из получаемого кек ценные компоненты, снизить негативное воздействие отвалов на окружающую среду.

Во второй главе представлена характеристика объекта исследования, приведены схемы лабораторных установок, методики и методы исследования. Обжиг шихты проводили в лабораторной муфельной печи при 600–860 °С. Выщелачивание огарка водой проведено с использованием термостата, колбы, перемешивающего устройства. Пульпа была отфильтрована при помощи стеклянной воронки. В результате выщелачивания были получены кек и раствор. В продукте выщелачивания определяли остаточное содержание мышьяка. Из раствора осаждали сульфид мышьяка.

В третьей главе изучен состав отходов, исследовано поведение мышьяка в растворах выщелачивания. Шламы имеют сложный состав, включающий карбонатные, силикатные и алюмосиликатные составляющие, характеризуются повышенным содержанием мышьяка, железа, незначительным содержанием серы. Мышьяк содержится в шламе в составе следующего ряда минералов: эритрин, аннабергит, симплезит, скородит, гернезит, вейлит. При длительном хранении отходы подвергаются гипергенезу, в результате которого устойчивые соединения мышьяка трансформируются в растворимые формы. Об этом свидетельствуют высокие концентрации мышьяка (10 мг/л) в водных вытяжках (таблица 1).

Таблица 1 – 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

Из таблицы 1 видно, что с глубиной отбора проб до 3 м концентрация ионов мышьяка уменьшается. Также меняется концентрация ионов кальция, что может быть связано с образованием малорастворимого арсената кальция.

В четвертой главе приведены результаты исследований технологических процессов извлечения мышьяка из отходов. Проведенные исследования показали возможность извлечения мышьяка из отходов комбината «Тувакобальт» посредством сульфидизирующего обжига и комбинированной технологии. Сульфидизирующий обжиг результативен при высоких температурах предварительного прокаливания и последующего сульфидирования материала (900–950 °С). Данный способ требует высоких температур и специального оборудования не только для нагрева, но и для улавливания получаемых сульфидных возгонов мышьяка и сернистых газов.

Поэтому в качестве более перспективной технологии для исследования была принята комплексная технология, включающая: процесс низкотемпературного обжига шлама в смеси с карбонатом натрия; последующее водное выщелачивание огарка с получением нетоксичного кека и переводом мышьяка в щелочной раствор; осаждение мышьяка из раствора в виде сульфида. Была проведена серия опытов по отработке оптимальных параметров процессов: по составу шихты, температурам и времени обжига; режимам выщелачивания и осаждения сульфида мышьяка. В результате обжига шихты с соотношением компонентов шлам/карбонат натрия/уголь 1:1:0,1 при температуре 800–850 °С в течение 3 часов и последующего водного выщелачивания огарка при 70 °С, 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 огарка с использованием опытно-

промышленной установки при 70 °С, Т:Ж 1:4 в течение 30 мин содержание мышьяка в кеке снижалось до 0,7 мас.%. Схема опытно-промышленной установки изображена на рисунке 1.

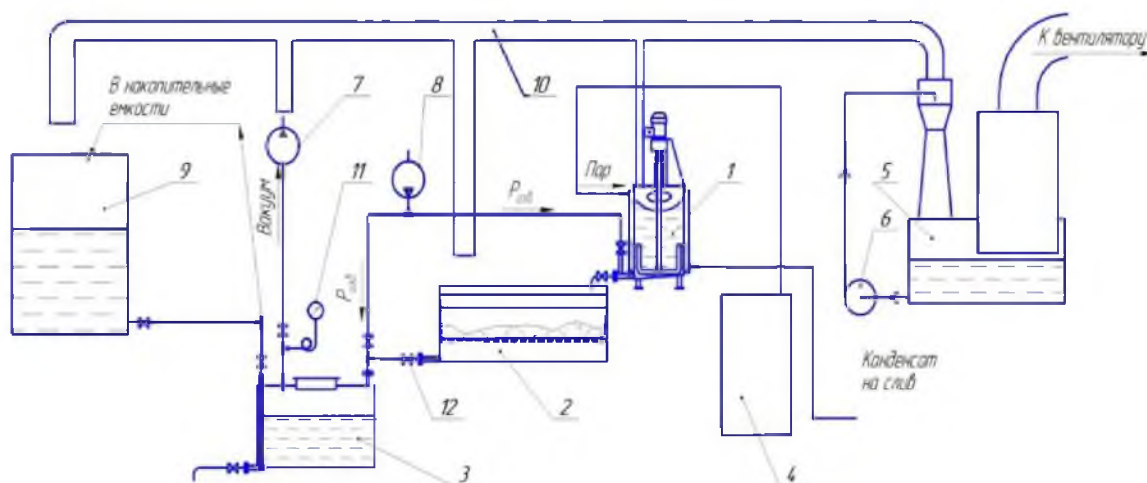


Рисунок 1 – Схема опытно-промышленной установки гидрохимической переработки минерального и техногенного сырья

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

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



Концентрация ионов мышьяка в растворе составила 5,78 г/л. Осаждение сульфида мышьяка из раствора проведено в интервале температур 25–70 °С. Для опытов отбирали 200 мл арсенатного раствора. Сначала в раствор добавляли 25,6 мл раствора сульфида натрия (12%-ной концентрации), что составляет стехиометрически необходимое количество (СНК). Затем проводили нейтрализацию реакционной смеси соляной кислотой (30%-ной концентрации) до рН=3, при которой образуется осадок сульфида мышьяка. Путем проверки на полноту осаждения установлен избыток реагента сульфида натрия. При неполном осаждении мышьяка в реакционную смесь добавляли 2,56 мл раствора сульфида натрия, что составляет 10 % от СНК. На полное осаждение мышьяка ушло 15,4–

17,9 мл раствора сульфида натрия или избыток реагента 60–70 % от СНК. После полного осаждения мышьяка пульпу фильтровали с использованием фарфоровой воронки Бюхнера под вакуумом. Результаты опытов представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Степень осаждения As при различных температурах

№ опыта	Т °С	Избыток Na ₂ S 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 2 видно, что при температуре 50 °С, избытке сульфида натрия 60–70 % от СНК отмечена наибольшая степень осаждения (99,5 %) сульфида мышьяка из раствора. Схема осаждения сульфида мышьяка апробирована на опытно-промышленной установке с воспроизводимостью лабораторных результатов. Изучение состава осадка показало, что в осадке кроме сульфида мышьяка присутствует диоксид кремния.

В процессе обжига шлама с карбонатом натрия могут протекать следующие предполагаемые реакции:

1. $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{Na}_3\text{AsO}_4 + 3\text{CaO} + 3\text{CO}_2$,
2. $2\text{AlAsO}_4 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{Na}_3\text{AsO}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}_2$,
3. $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{Na}_3\text{AsO}_4 + 3\text{MgO} + 3\text{CO}_2$,
4. $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{Na}_3\text{AsO}_4 + 3\text{NiO} + 3\text{CO}_2$,
5. $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{Na}_3\text{AsO}_4 + 3\text{CoO} + 3\text{CO}_2$,
6. $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{Na}_3\text{AsO}_4 + \text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{CO}_2 + \text{CO}$,
7. $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{Na}_3\text{AsO}_4 + 3\text{CuO} + 3\text{CO}_2$,
8. $2\text{FeAsO}_4 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{Na}_3\text{AsO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}_2$.

Значение изменения энергии Гиббса становится отрицательнее в ряду $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ – AlAsO_4 – $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2$ – $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2$ – $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2$ – $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2$ – $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ – FeAsO_4 . При 740 °С все арсенаты в указанном ряду взаимодействуют с

карбонатом натрия с образованием растворимого Na_3AsO_4 : изменение энергии Гиббса (ΔG) для вышеуказанных реакций составляет -3,3; -76; -106; -145; -182; -185; -278; -366 кДж, соответственно. Зависимость энергии Гиббса реакций арсенатов с карбонатом натрия от температуры представлена на рисунке 2.

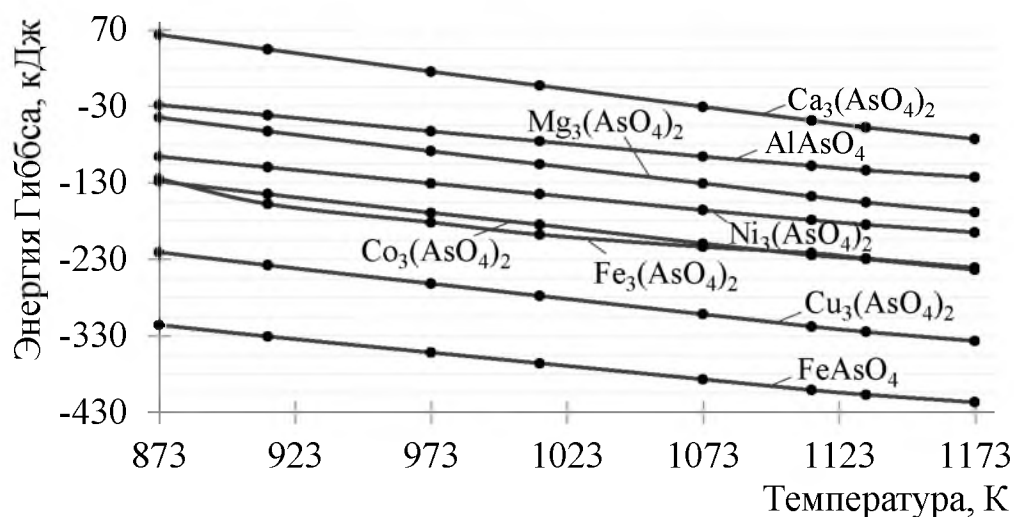


Рисунок 2 – Зависимость изменения энергии Гиббса (ΔG) от температуры для реакций арсенатов с карбонатом натрия

Результаты опытов показали, что наибольшая степень извлечения As в раствор от 85 до 91 % достигается при 740 °С для шихты шлам/ Na_2CO_3 1:1 и в интервале 640–740 °С для трехкомпонентной шихты шлам/ Na_2CO_3 /уголь 1:1:0,1 (рисунок 3).

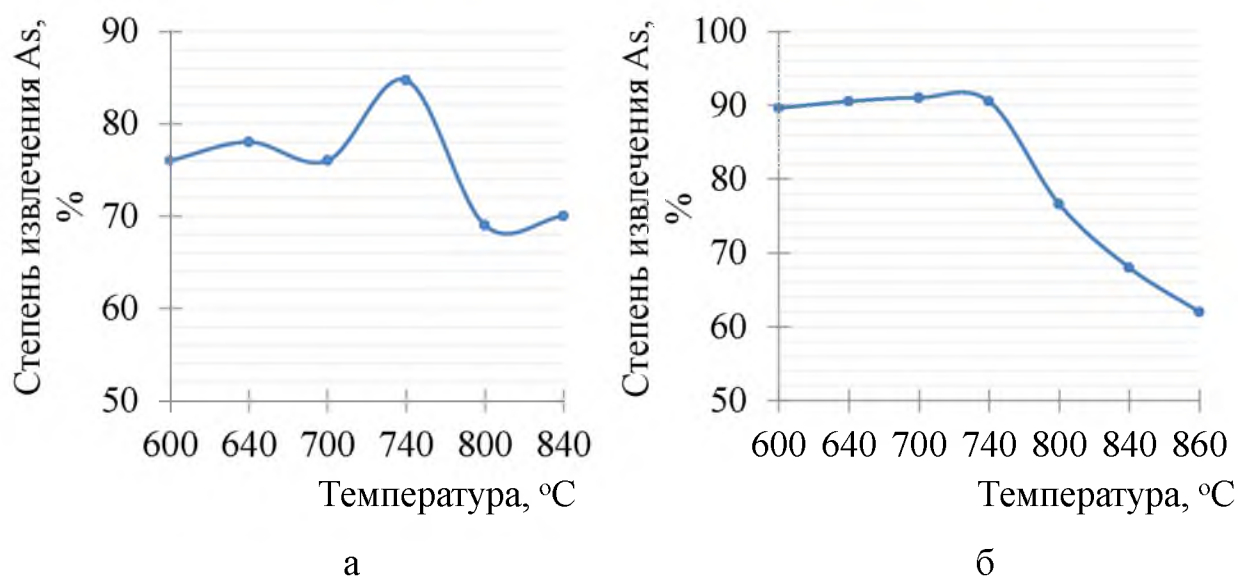


Рисунок 3 – Зависимость степени извлечения As в раствор от температуры обжига для соотношения: а – шлам/ Na_2CO_3 1:1; б – шлам/ Na_2CO_3 /уголь 1:1:0,1

Добавка угля в шихту положительно влияет на перевод мышьяка в растворимую форму, предотвращая образование малорастворимого скородита. Из рисунка 3 видно, что с повышением температуры более 800 °С степень извлечения As в раствор понижается до 62 %, что связано с образованием малорастворимых арсенатов и это подтверждается термодинамическими расчетными величинами возрастания их равновесных количеств. При 740 °С, соотношении шлам/ Na_2CO_3 1:1 высокая степень извлечения As в раствор отмечена при продолжительности обжига 1,5 часа (рисунок 4).

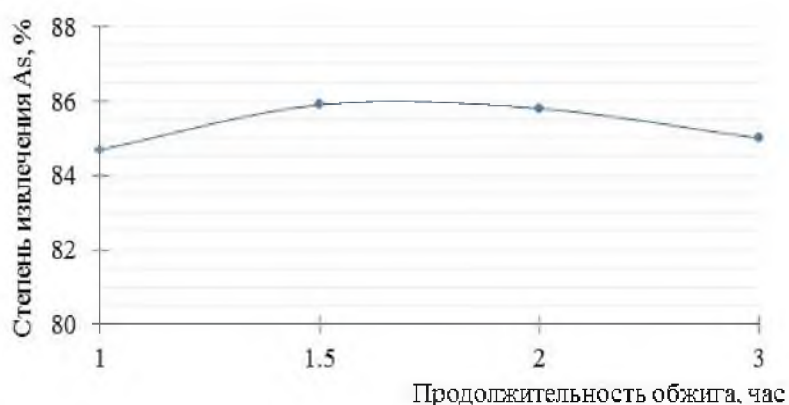


Рисунок 4 – Зависимость степени извлечения As в раствор от продолжительности обжига

При определении параметров водного выщелачивания исходным материалом для исследований служил продукт обжига, полученный при 740 °С, соотношении шлам/ Na_2CO_3 1:1, продолжительности обжига 1,5 часа. Наибольшая степень извлечения мышьяка в

раствор (92 %) наблюдается при 80 °С и соотношении Т:Ж 1:6 (рисунок 5).

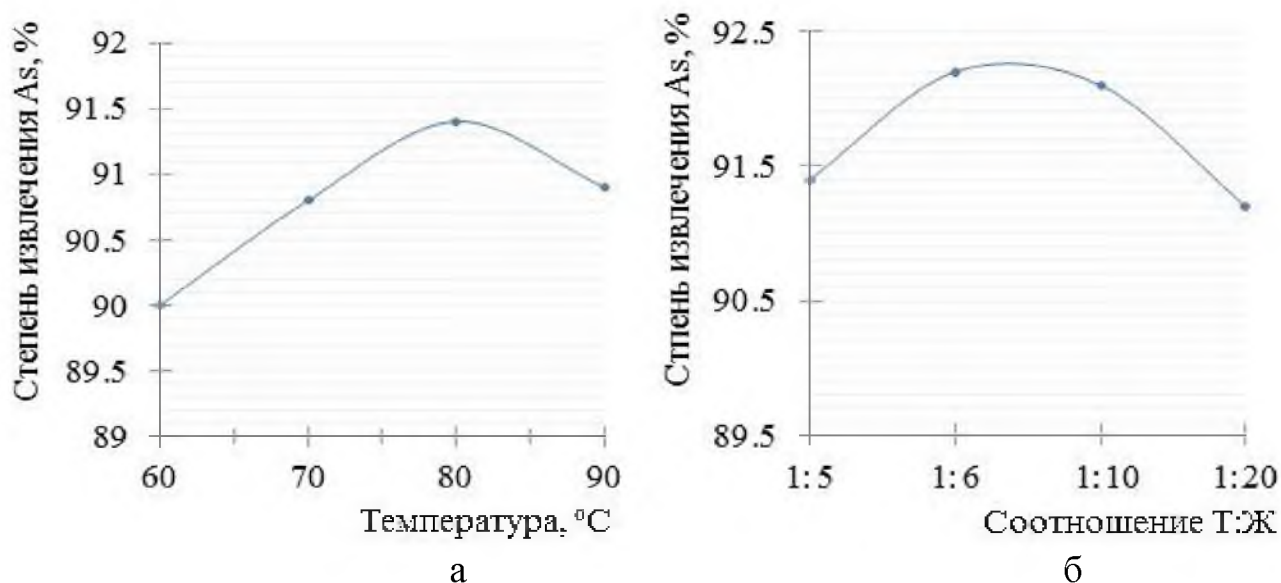


Рисунок 5 – Зависимость степени извлечения мышьяка в раствор от:

а – температуры выщелачивания; б – соотношения Т:Ж

Для исследования состава использовали продукты, полученные при оптимальных условиях обжига и выщелачивания. Результаты изучения состава огарка (700 °С, соотношение шлам/ Na_2CO_3 /уголь 1:1:0,1, продолжительность 1,5 часа), кека (80 °С, Т:Ж = 1:10, 1 час) приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Химический состав проб шлама, огарка, кека, мас. %

Компонент	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	As ₂ O ₃	K ₂ O	SO ₃	TiO ₂	Na ₂ O	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

Содержание As_2O_3 в продукте выщелачивания снижается. В составе проб преобладают CaO и SiO₂. В пробах отмечено высокое содержание оксида железа.

Для удаления кремния переработка раствора проведена в две стадии: на первой стадии из раствора при 60 °С путем нейтрализации до pH 8–9 осаждали кремниевую кислоту, на второй стадии при pH=3 из фильтрата №1 осаждали сульфид мышьяка (рисунок 6).

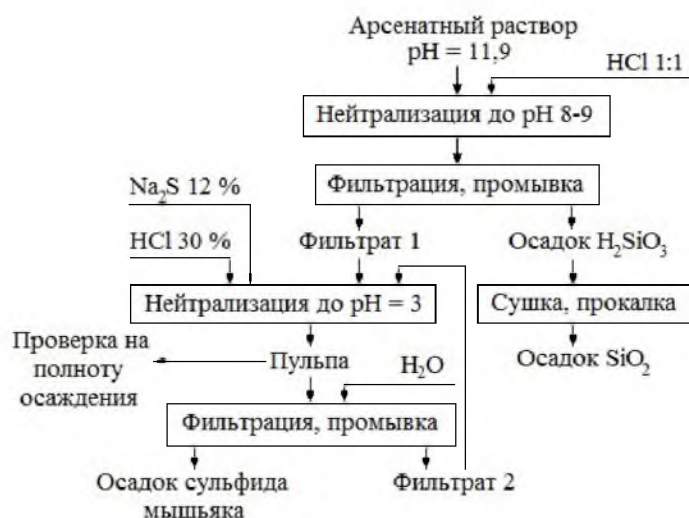


Рисунок 6 – Схема осаждения диоксида кремния и сульфида мышьяка из раствора

Состав диоксида кремния и сульфида мышьяка приведен в таблице 4.

Таблица 4 – Состав осадков диоксида кремния и сульфида мышьяка

№	Содержание элементов, мас. %	
	диоксид кремния	сульфид мышьяка
1	O–48,9; Si–34,7; Na–13,4; Cl–2,9	S–55,4; As–32,3; O–9,6; Si–2,5
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–2,5 Na–1,8; Cl–3,5

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. При осаждении мышьяка из раствора, полученного при оптимальных условиях обжига (700 °С, 1,5 часа, шлам/Na₂CO₃/уголь 1:1:0,1) и водного выщелачивания (80 °С, Т:Ж = 1:6, 1 час), расходуется стехиометрически необходимое количество сульфида натрия.

Предлагаемая аппаратурно-технологическая схема извлечения мышьяка из отходов представлена на рисунке 7. 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 соотношении шлам/Na₂CO₃/уголь 1:1:0,1 и после этого они тщательно перемешиваются в смесителе 2. Подготовленная шихта поступает в муфельную печь 3, где проводится обжиг в интервале 640–740 °С для соотношения шлам/Na₂CO₃/уголь 1:1:0,1, продолжительности 1,5 часа. Огарок и вода с соотношением Т:Ж = 1:6 поступают в реактор с мешалкой 4, где проводится водное выщелачивание при 80 °С в течение 1 часа.

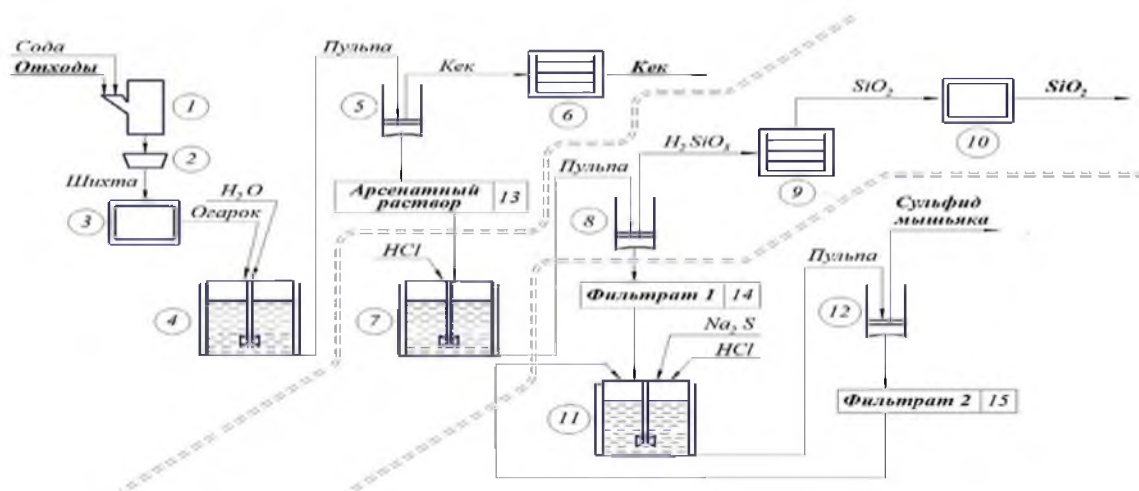


Рисунок 7 – Аппаратурно-технологическая схема извлечения мышьяка из отходов:

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

Пульпа фильтруется на нутч-филтре 5. После фильтрации пульпы образуется кек и арсенатный раствор. Кек промывается дважды горячей водой, высушивается при 100 °С в сушильном шкафу 6 в течение 1 часа. Раствор поступает в реактор с мешалкой, где проводится осаждение из раствора при 60 °С путем нейтрализации до pH 8–9 кремниевой кислоты. Полученный осадок высушивается в сушильном шкафу при 100 °С и прокаливается в муфельной печи при 800 °С в течение 30 мин с получением диоксида кремния. Фильтрат 1 направляется в реактор с мешалкой, где проводится осаждение из раствора сульфида мышьяка при pH=3. Фильтрат 2 используется как оборотный раствор в качестве кислотного реагента. Осадок сульфида мышьяка высушивается при комнатной температуре.

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 °С в течение 3 часов и водное выщелачивание огарка при 70 °С, 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 °С, Т:Ж 1:4 в течение 30 мин – до 0,7 мас.%. В процессе осаждения мышьяка из раствора при

температуре 50 °С, 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 °С за счет того, что при этой температуре термодинамически возможно взаимодействие с карбонатом натрия арсенатов ряда $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 - \text{AlAsO}_4 - \text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2 - \text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 - \text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 - \text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 - \text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 - \text{FeAsO}_4$ с образованием растворимого продукта Na_3AsO_4 . При повышении температуры обжига от 800 до 860 °С 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 °С для шихты шлам/карбонат натрия 1:1, и интервал температур 640–740 °С для шихты шлам/карбонат натрия/уголь 1:1:0,1; продолжительность обжига 1,5 часа; температура водного выщелачивания огарка 80 °С, соотношение Т:Ж=1:6. В интервале температур 640–740 °С 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 °С 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 работ, опубликованных автором по теме диссертации

Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК:

1. **Молдурушку М.О.** Усовершенствование технологии извлечения мышьяка из отходов переработки кобальтсодержащего сырья / **М.О. Молдурушку**, Б.К. Кара-Сал, К.К.Чульдум // Химическая технология. – 2018.– №7. – С. 308–313.

2. **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.

3. **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. 1862–1865.

4. **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.

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

6. 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.

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

8. 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.

9. Вывод мышьяка из отходов комбината «Тувакобальт» / Б. К. Кара-Сал, **М. О. Молдурушку**, Н. И. Копылов, А. П. Очур-оол // Естественные и технические науки. – 2012. – №5. – С. 402–405.

Патент:

10. Пат. 2637870 Российская Федерация, МПК⁷ C22B30/04, C22B7/00, C22B1/02, C22B3/04. Способ извлечения мышьяка из отходов аммиачно-автоклавного передела кобальтовых руд / **Молдурушку М. О.**, Кара-Сал Б. К., Копылов Н. И., Чульдун К. К.; заявитель и патентообладатель ФГБУН Тувинский институт комплексного освоения природных ресурсов СО РАН (ТувИКОПР СО РАН). – №2015155418; заявл. 23.12.2015; опубл. 07.12.2017.

Другие публикации:

11. 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. – Кызыл : ТувИКОПР СО РАН, 2006. – Гл. 1. – С. 7–29.

12. **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.

13. 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.

14. 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.

15. 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.

16. **Молдурушку М. О.** Получение мышьякового продукта из отходов / **М. О. Молдурушку**, Б. К. Кара-Сал, Х. Б. Манзырыкчы // Экосистемы Центральной Азии: исследование, сохранение, рациональное использование : Материалы XI Убсу-Нурского Международного симпозиума (3-8 июля 2012, Кызыл). – Кызыл : РИО ТувГУ, 2012. – С. 296–298.

17. Получение сульфида мышьяка из отходов комбината Тувакобальт / **М. О. Молдурушку**, Х. Б. Манзырыкчы, К. К. Чульдум, Ш. Н. Солдуп // Природные системы и экономика приграничных территорий Тувы и Монголии: фундаментальные проблемы, перспективы рационального использования :

Материалы Молодежной научной конференции с международным участием (11-13.04.2012, Кызыл). – Кызыл : ТуВИКОПР СО РАН, 2012. – С. 53–54.

18. 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.

19. **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.

20. **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.

21. **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.

Автор выражает огромную благодарность ведущему научному сотруднику ИХТТМ СО РАН д.т.н. Копылову Николаю Ивановичу за активное участие в обсуждении результатов исследований и помощь в работе.