

11. Синева С. И., Старых Р. В. Влияние экспериментальных факторов на результаты определения температур фазовых превращений методом термического анализа // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. — 2009. — Т. 75, № 11. — С. 27–33.

УДК 661.645.3 : 669.75

Вывод мышьяка из отработанных щелочных растворов производства сурьмы

**А. А. Гребнева, И. Л. Субботина, В. Р. Курдюмов,
Р. С. Воинков, К. Л. Тимофеев**

АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма, Россия

Аннотация. В работе представлены результаты исследований по выводу мышьяка в форме сульфидного осадка из щелочных и сульфидно-щелочных отработанных растворов, образующихся при производстве сурьмы в АО «Уралэлектромедь». В лабораторных экспериментах установлены оптимальные режимы переработки данных растворов совместно с кислым мышьяксодержащим раствором, в частности порядок смешения исходных растворов, последовательность ввода реагентов и их расходы. Рассмотрены две схемы реализации технологии, первая из которых включает восстановление мышьяка раствором пиросульфита натрия с последующим осаждением мышьяка раствором сульфида натрия в виде трисульфида, а вторая — его прямое осаждение раствором сульфида натрия из смеси мышьяксодержащих растворов без предварительного восстановления. При испытании обеих схем отмечен практически полный переход мышьяка из растворов в сульфидный осадок (степень осаждения 99,5–99,9 %).

Ключевые слова: мышьяк, осаждение, сульфид мышьяка, сурьмяно-оловянный концентрат, сульфидно-щелочной электролит, раствор водной отмывки.

Введение

Технологическая схема получения технической сурьмы (триоксида сурьмы) в АО «Уралэлектромедь» включает в себя следующие операции: мокрое измельчение и водную отмывку исходного промпродукта (сурьмосодержащих шлаков рафинирования свинца); фильтрацию осадка после отмывки; сульфидно-щелочное выщелачивание осадка с получением сурьмосодержащего раствора; фильтрацию раствора; электроэкстракцию сурьмяно-оловянного концентрата из раствора; промывку, сьем, фильтрацию и сушку концентрата; окислительное рафинирование черновой сурьмы [1].

В указанном производственном процессе формируются два вида растворов, содержащих мышьяк и требующих утилизации, — щелочной раствор водной отмывки промпродукта и отработанный сульфидно-щелочной электролит. Данные растворы могут быть переработаны совместно с кислыми мышьяксодержащими растворами производства селена и железосодержащим отработанным раствором травления производства оцинкованных металлоконструкций по существующей известковой технологии с осаждением мышьяка в виде нерастворимого соединения с железом — скородита [2]. Однако данный способ характеризуется получением большого количества гигроскопичного осадка, который отправляют на захоронение.

Альтернативным вариантом вывода мышьяка из отработанных мышьяксодержащих промрастворов, лишенным указанного недостатка, является переработка с использованием сульфидной соли и получением трисульфида мышьяка (As_2S_3) в смеси или в виде отдельного продукта, который является потенциальным сырьем для получения триоксида мышьяка (As_2O_3). В рамках представленной работы испытаны две перспективные для внедрения схемы, позволяющие вывести мышьяк в виде сульфидов, — с предварительным восстановлением мышьяка и без него. Исследование является частью комплексной программы научно-исследовательских работ по выводу мышьяка из технологических процессов предприятий цветной металлургии [3].

Методика исследований

Из литературных источников известно, что при переработке мышьяксодержащих растворов с использованием сульфидного реагента (сульфида, гидросульфида натрия) формирование труднорастворимого осадка сульфида мышьяка происходит в кислой среде (при pH от 1 до 4), тогда как в щелочной среде мышьяк формирует растворимые тиосоли [4–6]. Для перехода в кислую область pH в исходный мышьяксодержащий щелочной, сульфидно-щелочной раствор должен быть добавлен кислотный реагент: его ввод может осуществляться до, после или одновременно с вводом сульфидного реагента [4, 5, 7]. К примеру, существует принципиальная возможность переработки мышьяксодержащих сульфидно-щелочных растворов совместно с отработанными серноокислыми растворами [8].

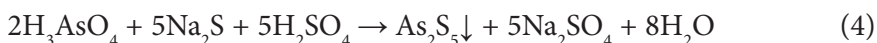
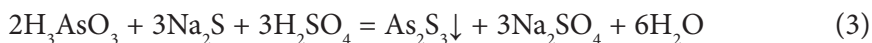
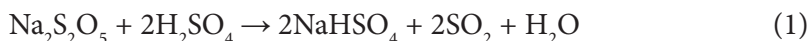
В рамках представленной работы щелочной отработанный раствор водной отмывки (далее — РВО) и сульфидно-щелочной отработанный электролит (далее — ОЭ) производства сурьмы перерабатывались совместно с мышьяксодержащим серноокислым отработанным раствором (далее — СОР). Составы указанных растворов приведены в табл. 1.

Составы исходных мышьяксодержащих растворов

Раствор	Содержание компонентов, г/дм ³										рН
	As (III)	As (V)	As	H ₂ SO ₄	Na ₂ S	Na	Sb	Sn	Se	Te	
ОЭ	—	—	1,4	—	75,7	93,3	6,000	1,320	0,018	0,028	13,7
РВО	—	—	15,6	—	<0,5	30,0	0,540	0,087	0,016	<0,001	13,2
СОР	1,32	11,9	13,2	86,4	<0,5	80,2	0,039	<0,010	1,050	0,180	—

В качестве сульфидных реагентов применяли растворы сульфида натрия (100 г/дм³ Na₂S) и пиросульфита натрия (325 г/дм³ Na₂S₂O₅). На стадии осаждения мышьяка дополнительно вводили концентрированную серную кислоту для снижения рН до значения не более 2, поскольку остаточной кислоты в СОР было недостаточно для обеспечения условий вывода мышьяка в виде сульфида. Лабораторные исследования проводили на установке, обеспечивающей дозирование сульфидного реагента вглубь раствора и механическое перемешивание реакционной смеси трехлопастной мешалкой (комплектация установки подробно описана в работе [3]).

В рамках лабораторных исследований были опробованы две схемы вывода мышьяка из растворов в виде сульфидов: № 1 — предварительное восстановление мышьяка пиросульфитом натрия и его последующее осаждение сульфидом натрия (реакции 1–3); № 2 — прямое осаждение мышьяка сульфидом натрия без предварительного восстановления (реакции 3, 4). Варьируемыми параметрами в ходе исследования являлись порядок ввода и соотношение исходных мышьяксодержащих растворов; порядок ввода и расходы сульфидных реагентов.



Результаты и их обсуждение

Оптимальным соотношением мышьяксодержащих растворов с точки зрения их совместной переработки и реальных объемов образования на производстве стало следующее: ОЭ:РВО:СОР = 1:6:6,5. При этом наилучшие результаты по выводу мышьяка были получены при следующих режимах:

— схема № 1: 1) добавление к подкисленной смеси РВО и СОР раствора Na₂S₂O₅ в количестве, соответствующем 7-кратному избытку по мышьяку; 2) ввод ОЭ, исходя из указанного выше соотношения; 3) добавление раство-

ра Na_2S в количестве, соответствующему 20–25 %-му избытку по мышьяку;
4) подкисление серной кислотой;

— схема № 2: добавление к подкисленной смеси PbO , CoP и O_2 раствора Na_2S в количестве, соответствующему 30 %-му избытку по мышьяку.

Результаты анализа растворов и осадков, полученных в ходе проведения указанных экспериментов, приведены в табл. 2 и 3 соответственно.

Таблица 2

**Составы промежуточных и конечных
растворов при выводе мышьяка**

Раствор	Содержание компонентов, г/дм ³										pH
	As (III)	As (V)	As	H_2SO_4	Na_2S	Na	Sb	Sn	Se	Te	
Схема № 1											
После восстановления As	6,92	1,37	8,300	16,8	—	—	—	—	—	—	1,6
После осаждения As	—	—	0,038	1,9	<0,5	67,4	<0,002	<0,010	0,020	<0,001	2,4
Схема № 2											
После осаждения As	—	—	<0,005	5,6	<0,5	64,2	0,007	<0,010	0,025	<0,001	1,9

Таблица 3

**Составы осадков, полученных при выводе
мышьяка из растворов, % масс.**

As	S	Se	Te	Fe	Cu	Sb	Sn	Na	K	Ca	Mg
Схема № 1											
45,57	33,72	1,76	0,04	0,026	0,300	2,06	0,35	1,65	0,092	0,15	<0,001
Схема № 2											
43,82	56,80	1,53	0,26	0,032	0,021	1,63	0,33	0,23	0,008	0,15	<0,001

Степень восстановления мышьяка по схеме № 1 составила ~83,5 %, а его сквозное осаждение — около 99,5 %. По схеме № 2 степень вывода мышьяка в осадок достигла 99,9 %. По данным рентгенофазового анализа сульфиды мышьяка в полученных осадках по обеим схемам переработки были представлены аморфными фазами.

Использование схемы с предварительным восстановлением мышьяка позволяет получить преимущественно трисульфид мышьяка, который может служить сырьем для получения товарного триоксида мышьяка, применяемого в различных сферах народного хозяйства: от стекольной промышленности до производства биоцидов. При выводе примеси по упрощенной схеме (без восстановления) конечный продукт представляет собой смесь сульфидов мышьяка (III) и (V), переработка которого до преимущественно трисульфида мышьяка может быть весьма проблематичной. При отсутствии экономической целесообразности получения триоксида мышьяка данная схема может быть предпочтительной, поскольку количество осадка образующегося при выводе мышьяка по сульфидной технологии в ~7 раз меньше, чем по существующей известковой технологии.

Заключение

На основании результатов лабораторных исследований предложена альтернативная технология переработки щелочных и сульфидно-щелочных отработанных мышьяксодержащих промрастворов, образующихся при производстве сурьмы, совместно с мышьяксодержащим сернокислым отработанным раствором производства селена.

Определены условия вывода мышьяка из указанных растворов в сульфидной форме с использованием сульфида натрия по схемам с предварительным восстановлением мышьяка пиросульфитом натрия или без него. Выбор схемы должен основываться на экономической целесообразности получения триоксида мышьяка: при ее наличии предпочтительно предварительное восстановление мышьяка, что способствует получению преимущественно трисульфида мышьяка; при ее отсутствии целесообразен вывод мышьяка по схеме без восстановления, в результате чего образуется смесь сульфидов, но в количестве в 7 раз меньшем, чем по известковой технологии переработки мышьяксодержащих растворов.

Дальнейшие исследования в рамках заявленной темы планируется продолжить в направлении определения вымываемости сульфидных мышьяксодержащих осадков.

Библиографический список

1. Извлечение сурьмы из сульфидно-щелочных растворов с применением мембранного электролиза / Р.С. Воинков, С. А. Краюхин, К. Л. Тимофеев и др. // Современные технологии производства цветных металлов : материалы Международ. науч. конф., посвящ. 80-летию С.С. Набойченко, 24–25 марта 2022 г. — Екатеринбург, 2022. — С. 131–137.

2. Пат. 2592596 Рос. Федерация, МПК С 02F 1/62. Способ очистки растворов от селена и мышьяка : № 2592596 : заявл. 25.12.2014 : опубл. 27.07.2016 / Королев А. А., Финеев Д. С., Краюхин С. А. и др. : заявитель и патентообладатель ОАО «Уралэлектромедь». — 5 с.

3. Development of Technology of Arsenic Removal from Acidic Waste Solutions in the form of Arsenic Trisulfide / A. A. Grebneva, I. L. Subbotina, K. L. Timofeev et al. // *КнЕ Materials Science*. — 2020. — Vol. 6, Iss. 1. — P. 209–213.

4. Петров В. Г., Шумилова М. А., Трубачев А. В. Обезвреживание растворов арсенита натрия в лаборатории // *Вестн. Удмурт. ун-та (Физика. Химия)*. — 2012. — Вып. 1. — С. 105–108.

5. Пат. 2099116 Рос. Федерация, МПК А 62 D 3/00. Способ переработки реакционных масс детоксикации люизита: № 2099116 : заявл. 09.11.1995 : опубл. 20.12.1997 / Петров В. Г., Хан В. П., Трубачев А. В. : заявитель и патентообладатель Ин-т прикладной механики Уральского отделения РАН. — 5 с.

6. Ruiz M. C., Grandon L., Padilla R. Selective arsenic removal from enargite by alkaline digestion and water leaching // *Hydrometallurgy*. — 2014. — Vol. 150. — P. 20–6.

7. А. С. 587100 СССР, МПК С 01 В 27/00. Способ осаждения мышьяка из сульфидно-щелочных растворов: № 587100 : заявл. 26.01.1976 : опубл. 05.01.1978 / Тараскин Д. А., Полювянный И. Р. : заявитель Ин-т металлургии и обогащения АН Казахской ССР. — 4 с.

8. Современные способы переработки пылей медеплавильных предприятий / Ю. Ф. Сергеева, С. В. Мамяченков, В. А. Сергеев [и др.] // *Бутлеровские сообщения*. — 2012. — Т. 30, № 5. — С. 1–19.

УДК 661.897

Выделение триоксида родия (Rh_2O_3) из цементата производства золота в АО «Уралэлектромедь»

Я. Д. Зелях^{1,2}, Р. С. Воинков^{1,3}, К. Л. Тимофеев^{1,3}, С. В. Мамяченков²

¹АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма, Россия

²Уральский федеральный университет

им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

³НЧОУ ВО «Технический университет УГМК», г. Верхняя Пышма, Россия

Аннотация. Проведена работа по совершенствованию технологии переработки цементата производства золота, образующегося в аффинажном отделении производства АО «Уралэлектромедь», направленная на повышение степени извле-