4. *Jarošíková A.* Transformation of arsenic-rich copper smelter flue dust in contrasting soils: A 2-year field experiment / A. Jarošíková, V. Ettler, M. Mihaljevič [et al.] // Environmental Pollution. – 2018. – 237. – P. 83–92.

5. *Lv X. D.* Selective Leaching of Arsenic from High-Arsenic Dust in the Alkaline System and its Prediction Model Using Artificial Neural Network / X. D. Lv, G. Li, Y. T. Xin [et al.] // Mining, Metallurgy and Exploration. – 2021. – 28. – P. 2133–2144.

6. *Riveros P. A.* Studies on the leaching of tennantite. tetrahedrite and enargite in acidic sulfate and chloride media / P. A. Riveros, J. E. Dutrizac // International Symposium on Copper Hydrometallurgy. – 2007. – P. 313–331.

7. *Gajam S.* A kinetic study of enargite dissolution in ammoniacal solutions / S. Gajam, S. Raghavan // International Journal of Mineral Processing. – 1983. – 10. – P. 113–129.

8. *Aghazadeh S.* Selective leaching of antimony from tetrahedrite rich concentrate using alkaline sulfide solution with experimental design: Optimization and kinetic studies / S. Aghazadeh, H. Abdollahi, M. Gharabaghi, M. Mirmohammadi // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2021. – 119. – P. 298–232.

9. *Neiva Correia M. J.* Study of the autoclave leaching of a tetrahedrite concentrate / M. J. Neiva Correia, J. R. Carvalho, A. J. Monhemius // Minerals Engineering. – 1993. – 11. – P. 1117–1125.

10. *Corkhill C. L.* The oxidative dissolution of arsenopyrite (FeAsS) and enargite ($Cu_3AsS_4$) by Leptospirillum ferrooxidans / C. L. Corkhill, P. L. Wincott, J. R. Lloyd [et al.] // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2008. – 72. – P. 5616–5633.

11. *Rogozhnikov D. A*. Leaching Kinetics of Sulfides from Refractory Gold Concentrates by Nitric Acid / D. A. Rogozhnikov, A. A. Shoppert, O. A. Dizer [et al.] // Metals. – 2019. – 9. – 465.

12. *Karimov K. A*. Deposition of arsenic from nitric acid leaching solutions of gold-arsenic sulphide concentrates / K. A. Karimov, D. A. Rogozhnikov, E. A. Kuzas [et al.] // Metals. – 2021. – 11. – 889.

УДК 669.2/.8

# ОСАЖДЕНИЕ МЫШЬЯКА ИЗ РАСТВОРОВ АЗОТНОКИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЗОЛОТО-МЫШЬЯКОВИСТЫХ СУЛЬФИДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

**Головкин Д. И., Дизер О. А., Каримов К. А., Рогожников Д. А.**
Уральский федеральный университет
им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

**Аннотация.** Проведен анализ существующих способов выделения мышьяка из растворов выщелачивания. Проведены исследования по осаждению мышьяка в виде $As_2S_3$ с помощью NaHS из растворов азотнокислотного выщелачивания золотомышьяковистого сырья. Получены оптимальные параметры осаждения мышьяка в виде $As_2S_3$ с помощью NaHS для достижения максимального осаждения

мышьяка в 98 % из растворов азотнокислотного выщелачивания: объем NaHS – 49,17 $см^3$, pH – 1,96.

**Ключевые слова:** железо, мышьяк, гидросульфид натрия, сульфид мышьяка, осаждение.

**Введение**

В настоящее время в металлургической отрасли все более актуальной становится проблема вынужденной переработки различных видов мышьяксодержащих материалов вследствие истощения запасов высококачественного рудного сырья. Так как спрос на соединения мышьяка в мире ограничен, то традиционно предприятия стремятся получить малорастворимые соединения мышьяка, пригодные для захоронения.

Нейтрализация растворов известью – один из самых простых способов осаждения мышьяка в виде арсенитов и арсенатов кальция при pH = 11–12. Доказано, что тип образующегося соединения и его растворимость зависят от pH раствора, температуры, продолжительности старения и начального молярного отношения Ca : As [1; 2]. Осадок образуется в результате добавления извести к содержащему мышьяк раствору. Процесс осаждения известью является относительно экономичным способом извлечения мышьяка, но получаемые таким образом осадки обладают плохой стабильностью при долгосрочном хранении.

Осаждение мышьяка из растворов железом в виде арсенат-ферригидрита является перспективным, поскольку данное соединение обладает высокой стабильностью по тесту TCLP (< 0,5 $мг/дм^3$) [3]. При этом стабильность повышается при увеличении молярного отношения Fe : As. Однако при длительном хранении ферригидрит начинает превращаться в гетит, что приводит к частичному растворению мышьяка.

Еще одним распространенным методом выделения мышьяка является осаждение в виде сульфида мышьяка. На медеплавильном заводе Saganoseki в Японии, содержащие As (III) слабокислотные потоки и растворы обработки конвертерной пыли нейтрализуют гидросульфидом натрия для фиксации мышьяка (III) в виде сульфида ($As_2S_3$), содержащего 30–60 % мышьяка [4–7]. Получение сульфида мышьяка (III) идет без образования свободной кислоты и не требует использования извести в качестве нейтрализатора, что способствует получению более концентрированного по мышьяку осадка с меньшим объемом, по сравнению с традиционным методом нейтрализации известью. Другим преимуществом сульфидного способа является простота сгущения и фильтрации твердого [8]. Трисульфид мышьяка стабилен при кислых и восстановительных условиях при pH < 4.

В связи с вышеперечисленным, был выбран способ осаждения мышьяка из растворов азотнокислотного выщелачивания [9, 10] в виде сульфида мышьяка раствором сернистого натрия.

**Экспериментальная часть**

Растворы после азотнокислотного выщелачивания золотосодержащего мышьякового концентрата содержат значительные количества железа и мышьяка (до 50–55 и 20–25 г/дм$^3$ соответственно).

В стеклянный стакан емкостью 200 см$^3$ наливали 70 см$^3$ рабочего раствора, включали перемешивание и начинали подачу гидросульфида натрия из бюретки из расчета продолжительности процесса осаждения сульфида мышьяка около одного часа. Скорость подачи и объем гидросульфида натрия фиксировали. Изменение pH системы измеряли с помощью pH-метра pH-410. Далее пульпу фильтровали, кеки сушили при температуре 60 °С до постоянной массы осадка. Из высушенного кека и фильтрата формировали пробы на анализ. Скорость перемешивания во всех опытах поддерживали постоянной.

Для осаждения использовали раствор сульфида натрия, содержащий 72 г/дм$^3$ NaHS. Механизм осаждения мышьяка в форме сульфида из кислых растворов описывается следующими реакциями [11–13]:

$$2NaHS + H_2SO_4 \rightarrow 2H_2S + Na_2SO_4 \ (\Delta G^0_{298} = -61{,}85 \text{ кДж/моль}) \quad (1)$$

$$3H_2S + 2H_3AsO_3 \rightarrow As_2S_3 + 6H_2O \ (\Delta G^0_{298} = -137{,}59 \text{ кДж/моль}) \quad (2)$$

$$H_2S + H_3AsO_4 \rightarrow S^0 + H_3AsO_3 + H_2O \ (\Delta G^0_{298} = -82{,}38 \text{ кДж/моль}) \quad (3)$$

$$5H_2S + 2H_3AsO_4 \rightarrow As_2S_5 + 8H_2O \ (\Delta G^0_{298} = -77{,}25 \text{ кДж/моль}) \quad (4)$$

Для сохранения pH постоянным – в раствор добавляли необходимое количество 50 % серной кислоты.

**Результаты исследования и их обсуждение**

Для получения оптимальных параметров осаждения мышьяка в виде $As_2S_3$ с помощью NaHS из растворов азотнокислотного выщелачивания использовали метод математического планирования эксперимента. С помощью ПО StatGraphics был построен центральный композиционный план с двумя изменяемыми параметрами (pH, объем NaHS) в 12 экспериментах (табл. 1), для обработки результатов была выбрана полная квадратичная модель. Полученные результаты по осаждению мышьяка представлены в виде поверхностей отклика, диаграмм Парето. Получены уравнение регрессии и значение коэффициента множественной корреляции $R^2$.

Для оценки влияния исследуемых параметров на осаждение As построили диаграмму Парето (рис. 1).

Как видно из диаграммы, наиболее значимыми факторами, оказывающими влияние на осаждение As, являются как объем NaHS, так и pH.

Диаграмма зависимости осаждения As от pH и объема NaHS представлена на рис. 2.

Таблица 1

**Параметры и результаты осаждения As**

| pH | объем NaHS, см$^3$ | Осаждение As, % |
|---|---|---|
| 1,25 | 36,2 | 19 |
| 1,25 | 36,2 | 23 |
| 1,25 | 52,2 | 32 |
| 1,25 | 36,2 | 21 |
| 2,16 | 36,2 | 59 |
| 2,0 | 23 | 11 |
| 0,5 | 23 | 14 |
| 0,5 | 49,4 | 26 |
| 0,34 | 36,2 | 16 |
| 2,0 | 49,4 | 99 |
| 1,25 | 36,2 | 22 |
| 1,25 | 20,2 | 13 |

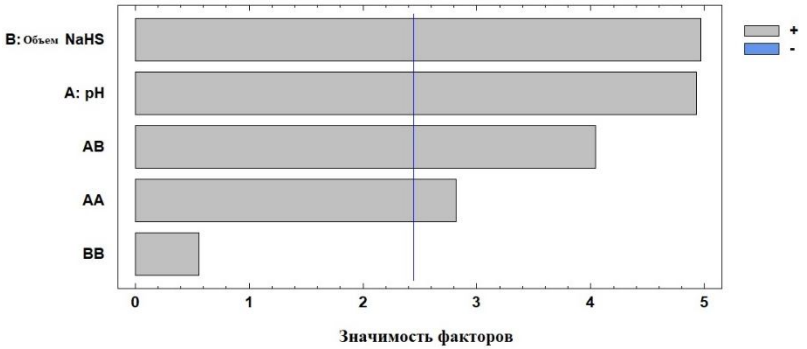


Рис. 1. Диаграмма Парето для осаждения As

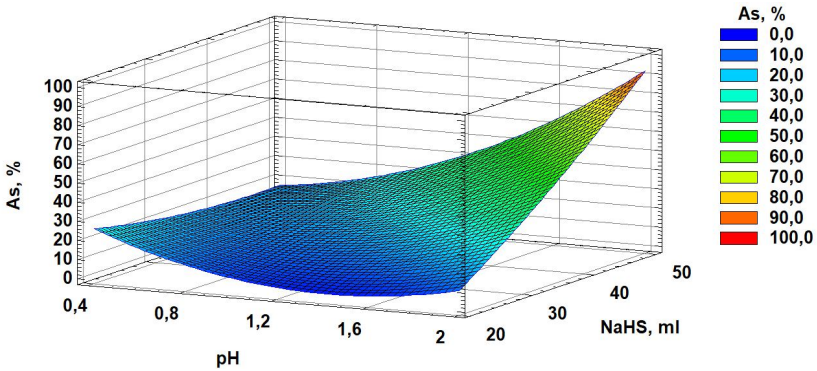


Рис. 2. Диаграмма зависимости осаждения As от pH и объема NaHS

Область оптимальных параметров максимального осаждения As (95–99 %) находится в пределах pH от 1,8 до 2 при объеме NaHS от 45 до 50 см$^3$. При обработке результатов было получено уравнение регрессии (4), где $X_1$ – pH, $X_2$ – объем NaHS:

$$As = 84{,}2 – 102{,}85X_1 – 2{,}1X_2 + 22{,}74X_1^2 + 1{,}92X_1X_2 + 0{,}015\ X_2^2 \qquad (4)$$

Коэффициент множественной корреляции для данного уравнения составил 0,92, что говорит об адекватности выбранной квадратичной модели.

**Заключение**

Одним из возможных вариантов иммобилизации мышьяка из раствора азотнокислого выщелачивания является осаждение трисульфида мышьяка раствором гидросульфида натрия. Данный метод позволяет получать кеки с наибольшим содержанием мышьяка.

На основе выполненных расчетов и представленного математического анализа согласно рассчитанной модели получены следующие параметры процесса осаждения $As_2S_3$ с помощью NaHS из растворов азотнокислотного выщелачивания: объем NaHS – 49,17 см$^3$, pH = 1,96. При этом удастся достичь степени осаждения трисульфида мышьяка $As_2S_3$ – 98 %.

*Работа выполнена в рамках Госзадания РФ по Гранту № 075-03-2021-051/5(FEUZ-2021-0017).*

## Библиографический список

1. *Moon D. H.* Arsenic immobilization by calcium–arsenic precipitates in lime treated soils / D. H. Moon, D. Dermatas, N. Menounou // Sci. Total Environ. – 2004. – 330 (1). – P. 171–185.

2. *Zhu Y. N.* Solubility and stability of calcium arsenates at 25 °C / Y. N. Zhu, X. H. Zhang, Q. L. Xie, Q. Wang, G.W. Cheng // Water Air Soil Pollut. 2006. – 169(1– 4). – P. 221–238.

3. *Jambor J. L.* Occurrence and constitution of natural and synthetic ferrihydrite, a widespread iron oxyhydroxide / J. L. Jambor, J. E. Dutrizac // Chem. Rev. 1998. – 98 (7). – P. 2549–2586.

4. *Grebneva A. A.* 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, G. I. Maltsev // In KnE Materials Science / IV Congress Fundamental Research and Applied Developing of Recycling and Utilization Processes of Technogenic Formations ; KnE Materials Science: Dubai, United Arab Emirates. – 2020. – V. 200. – P. 209–213.

5. *Opio F. K.* Investigation of Fe (III)–As (III) Phases and Their Potential for Arsenic Disposal. Ph.D. Thesis, Queen's University, Kingston, ON, Canada, 2013.

6. *Yao L.* Physicochemical and environmental properties of arsenic sulfide sludge from copper and lead zinc smelter / L. Yao, X. Min, H. Xu, Y. Ke et al. // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. – 2020. – 30. – P. 1943–1955.

7. *Xu H.* Stabilization of arsenic sulfide sludge by hydrothermal treatment / H. Xu, X. Min, Y. Wang, Y. Ke, et al. // Hydrometallurgy. – 2020. – 191. – 105229.

8. *Peacey J. G.* Review of process options to treat enargite / J. G. Peacey, M. Z. Gupta, K. J. R. Ford // Copper. – 2010. – V. 3. – P. 1035–1050.

9. *Rogozhnikov D. A.* Leaching Kinetics of Sulfides from Refractory Gold Concentrates by Nitric Acid / D. A. Rogozhnikov, A. A. Shoppert, O. A. Dizer, K. A. Karimov et al. // Metals. – 2019. – № 9. – P. 465.

10. *Rogozhnikov D. A.* Nitric acid leaching of the copper-bearing arsenic sulphide concentrate of Akzhal / D. A. Rogozhnikov, S. V. Zakharian, O. A. Dizer, K. A. Karimov // Tsvetnye Metally. – 2020. – № 8. – P. 11–17.

11. *Ostermeyer P.* Effect of speciation and composition on the kinetics and precipitation of arsenic sulfide from industrial metallurgical wastewater / P. Ostermeyer, L. Bonin, K. Folens, F. Verbruggen, et al. // J. Hazard. Mater. – 2021 – 409. – 124418.

12. *Floroiu R. M.* Kinetics and mechanism of $As_2S_3$(am) dissolution under $N_2$ / R. M. Floroiu, A. P. Davis, A. Torrents // Environ. Sci. Technol. – 2004. – № 38. – P. 1031–1037.

13. *Rochette E. A.* Kinetics of Arsenate Reduction by Dissolved Sulfide / E. A. Rochette, B. C. Bostick, G. Li, S. Fendorf // Environ. Sci. Technol. – 2000. – № 34. – P. 4714–4720.

УДК 669.213.6

# ПОИСК ВАРИАНТОВ ПОВЫШЕНИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ДРАГМЕТАЛЛОВ ИЗ ПИРИТНЫХ ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ ЦИАНИРОВАНИЕМ

**Краюхин С. А.[1], Киселев М. Ю.[1], Левченко Г. Н.[2], Воинков Р. С.[1, 2]**

[1] НЧОУ ВО «Технический университет УГМК», Верхняя Пышма, Россия

[2] АО «Уралэлектромедь», Верхняя Пышма, Россия

Пиритные хвосты флотации обогатительных фабрик являются перспективным техногенным минеральным сырьем, в котором содержание драгоценных и цветных металлов сравнимо с бедными рудами. В условиях