

ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

DOI: 10.26730/1999-4125-2020-3-13-18

УДК 66.061.16; 66.065.5; 546.19

ИЗУЧЕНИЕ ВОДНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МЫШЬЯКСОДЕРЖАЩЕГО ОГАРКА

STUDY OF WATER LEACHING OF ARSENIC-CONTAINING ROASTING PRODUCT

Молдурушку Маргарита Очур-ооловна,

канд. техн. наук, научный сотрудник, e-mail: ritageotom@mail.ru

Margarita O. Moldurushku, C. Sc. In Engineering, Researcher

Чульдун Анатолий Федорович,

научный сотрудник, e-mail: tajkinol@gmail.com

Anatoliy F. Chuldum, Researcher

Тувинский институт комплексного освоения природных ресурсов СО РАН, 667007, Россия, г. Кызыл, ул. Интернациональная, 117а

Tuva Institute for Exploration of Natural Resources of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 117a, Internationalnaya St., Kyzyl, Tuva Republic, 667007, Russian Federation

Аннотация:

Актуальной проблемой является проблема утилизации мышьяковых отходов. Целью работы является изучение процесса водного выщелачивания мышьяксодержащего огарка с последующей кристаллизацией из раствора осадка арсената натрия. Огарок получен при обжиге шихты шлам/сода/уголь (соотношение 1:1:0,1) при 800-850°C в течение 3 часов. В результате водного выщелачивания огарка до 76% мышьяка переходит в раствор. Значения изменений энтальпии растворения ($\Delta H_{\text{раств}}$) безводного и гидратированного арсената натрия при 25°C составили -129,6; 52,7 кДж/моль; расчетная оценка изменений энергий Гиббса (ΔG) -185; -2,76 кДж/моль соответственно. Показано, что с повышением температуры до 70°C степень извлечения мышьяка в раствор и растворимость гидратированного арсената натрия возрастает, дальнейшее повышение температуры незначительно влияет на растворимость мышьяка. При охлаждении раствора от 70 до 25°C отмечено образование белого осадка. Рассмотрен состав осадка и раствора. Осадок при комнатной температуре представлен частицами арсената натрия, соды, также в нем присутствуют кремний, хлор, калий. Раствор преимущественно содержит ионы гидрокарбонатов, карбонатов, в порядке уменьшения следуют ионы сульфата, хлорида, магния, кальция. С течением времени концентрация ионов мышьяка в растворе снижается с 5,8 до 2 г/л, что связано с выпадением в осадок мышьяка. Проведено упаривание раствора в изотермических условиях. Состав осадка после упаривания представлен в основном частицами арсената натрия, в осадке присутствуют сода, кремний.

Ключевые слова: водное выщелачивание, арсенат натрия, энтальпия растворения, щелочной раствор, осадок, упаривание.

Abstract:

The arsenic waste recycling is a pressing problem. The study of water leaching process of arsenic-containing product of the roasting with the subsequent crystallization from sodium arsenate solution is the objective of this paper. The product of the roasting was obtained by roasting sludge/soda/coal (ratio 1:1:0,1) at 800 – 850°C during 3 h. As a result of residue water leaching, up to 76 % of the arsenic content goes to the solution. The values of change in the enthalpy of dissolution (ΔH_{sol}) of anhydrous and hydrated sodium arsenate at 25°C were -129,6; 52,7 kJ/mol; estimated assessment of change in Gibbs energies (ΔG) -185; -2,76 kJ/mol, respectively. It was shown that with temperature increasing to 70°C, the solubility of hydrated sodium arsenate and the arsenic extraction degree in the solution increase, a further increase in temperature slightly affects the solubility of arsenic. It was

also noted that when the solution was cooled from 70 to 25°C, a white precipitate was formed from the solution. The composition of the precipitate and alkaline solution was considered. The composition of the precipitate at room temperature is represented by particles of sodium arsenate, soda. Also, there are silicon, chlorine, and potassium present in the precipitate. The solution predominantly contains ions of bicarbonates, carbonates, in order of decreasing are ions of sulfate, chloride, magnesium, calcium. Over time, the concentration of arsenic ions decreases from 5,8 to 2 g/l, which is associated with the precipitation of arsenic. The solution was evaporated under isothermal conditions. The precipitate composition after evaporation is mainly represented by particles of sodium arsenate; soda and silicon are present in the precipitate.

Key words: water leaching, sodium arsenate, enthalpy of dissolution, alkaline solution, precipitate, evaporation.

Введение

В отвалах горно-обогатительных и металлургических производств накоплены огромные количества мышьяксодержащих отходов, представляющих угрозу для окружающей среды. Поэтому проблема утилизации отходов является актуальной. Фундаментальные работы по выводу мышьяка из процесса в малорастворимые формы, обезвреживанию, утилизации отходов были осуществлены в рамках уникальной программы Министерства цветной металлургии СССР на период 1970-1990 гг. [1-3]. Для очистки растворов от мышьяка был предложен ряд способов: пиролюзитный, фосфатный, осаждение мышьяка в виде сульфидов, арсенатов железа, кальция, магния, других металлов с переводом их в отвалы. Большой объем работ был выполнен по выводу мышьяка из золотомышьяковых упорных и других сложных руд, концентратов по технологии окислительно-сульфидизирующего обжига. Сульфидизирующий обжиг был использован также при переработке мышьяксодержащих пылей, шламов. Опыты по сульфидизирующему обжигу шламов отвала Хову-Аксы показали возможность удаления мышьяка в форме сульфидных возгонов посредством их предварительной прокали и последующего сульфидирования при 900-950°C [4, 5]. За рубежом (США, Канада) все большее применение находит вывод мышьяка из растворов в форме скородита [6, 7]. Однако 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 [7]. Вместе с тем, несмотря на достаточно большой объем исследований, посвященных проблеме мышьяковых отходов, остается целый ряд нерешенных вопросов, в частности, возможность сокращения накопленных мышьяксодержащих отходов за счет организации их утилизации с переводом компонентов в товарные продукты. Перспективными направлениями многотоннажного использования мышьяковой продукции наряду с сельским хозяйством, радиоэлектроникой, стекольной промышленностью могут быть производства антисептиков для консервации древесины и

противообрастающих покрытий.

Для удаления мышьяка из отвалов комбината «Тувакобальт» была разработана комбинированная технологическая схема, по которой очистка шламов от мышьяка осуществляется в две основные стадии [8, 9]. На первой операции осуществляется обжиг отходов с содой, в процессе которого образуется растворимый арсенат натрия; на второй – выщелачивание продукта обжига (огарка) в воде. Полученные растворы арсената натрия после их упаривания могут быть использованы для получения антисептика для обработки древесины или после осаждения из них мышьяка в форме сульфида для получения противообрастающих покрытий морских судов [10]. Целью данной работы было изучение процесса водного выщелачивания мышьяксодержащего огарка с последующей кристаллизацией из щелочного раствора осадка арсената натрия.

Методика эксперимента

Объектами исследований являются мышьяксодержащие отходы комбината «Тувакобальт» и продукты их переработки (огарок, арсенатный раствор, осадок). Огарок был получен в результате обжига шихты шлам/сода/уголь с соотношением компонентов 1:1:0,1 при 800-850°C в течение 3 часов. При последующем водном выщелачивании огарка (70°C, соотношение твердой и жидкой фаз Т:Ж = 1:4, 30 мин) получены арсенатный щелочной раствор и нетоксичный твердый остаток (кек). При охлаждении арсенатного раствора от 70 до 25°C образуется белый осадок. Твердую фазу из раствора выделяли следующими способами: 1) раствор фильтровали с помощью фильтровальной бумаги; 2) большую часть раствора сливали, оставляя небольшую часть жидкости, через сутки образуются кристаллы. Осадок высушивали при комнатной температуре. Для проведения процесса упаривания раствор нагревали в изотермических условиях в течение 30 минут. Состав осадка был изучен на электронном микроскопе ТМ-1000.

Результаты и их обсуждение

Характерной особенностью отходов комбината «Тувакобальт» является высокое содержание мышьяка (2-6 мас.%). По разработанной автоклавной технологии для руд месторождения Хову-Аксы вывод содержащегося

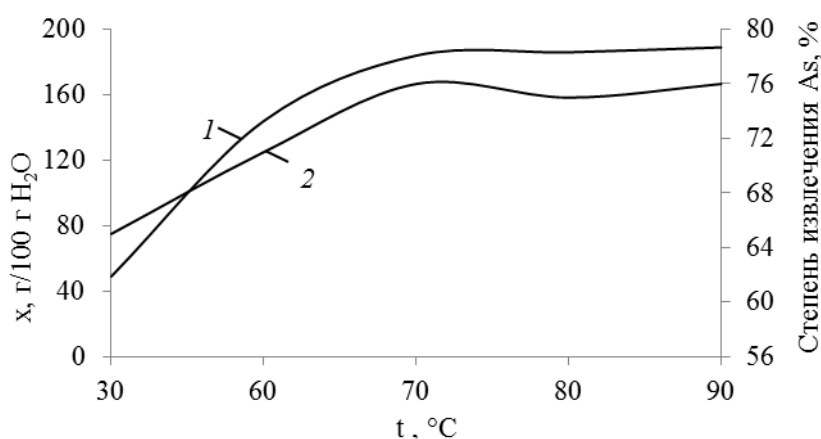


Рис. 1. Степень извлечения мышьяка в раствор и растворимость $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в воде в зависимости от температуры: 1 – растворимость $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в воде;

2 – степень извлечения мышьяка в раствор

Fig. 1. The degree of arsenic extraction into solution and $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ solubility in water depending on temperature: 1 – solubility of $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ in water;

2 – degree of arsenic recovery in solution

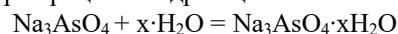
в них мышьяка (~5-6 мас.%) из аммиачно-карбонатных растворов проводили осаждением оксидом магния в виде малорастворимых арсенатов $\text{Mg}(\text{AsO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. При длительном хранении отходы подвергаются гипергенезу, в результате которого образуются вторичные соединения мышьяка в виде следующего ряда минералов: симплезит, скородит, эритрин, аннабергит, гернезит, вейлит. В пробах отходов впервые был обнаружен парасимплезит $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [11]. Соединение является полиморфным аналогом симплезита и отнесено к арсенатам группы вивианита. Фазовый состав отходов представлен в основном кальцитом, доломитом, каолинитом, кварцем, ортоклазом. Шламовые отходы имеют преимущественно карбонатно-силикатный состав, мас. %: $\text{SiO}_2 \sim 35$; $\text{CaO} \sim 18$; $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 8$; $\text{MgO} \sim 8$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 \sim 10$.

В процессе обжига шлама с содой малорастворимые арсенаты, присутствующие в отходах комбината «Тувакобальт», превращаются в водорастворимый продукт – арсенат натрия. Термодинамическое описание процесса спекающего обжига отходов в смеси с содой рассмотрено в работе [12]. Установлено, что равновесное содержание растворимого продукта Na_3AsO_4 , увеличиваясь в интервале 300-600°C до максимального значения, сохраняется неизменным при дальнейшем росте температуры. В интервале температур 600-900°C возрастает равновесное содержание малорастворимых арсенатов железа, кальция, никеля вследствие протекания обратной реакции. Данные рентгенофазового и термического анализов показали, что при обжиге шлама происходит реакция взаимодействия между парасимплезитом и кальцитом с образованием джонбаумита $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})$ [11, 13]. Поскольку

шламы, подвергаемые спеканию с содой, являются многокомпонентными, в процессе образуются разнообразные минеральные фазы, в том числе нерастворимые в воде ортоклаз, карборунд, гематит, магнетит.

В результате проведенных исследований, включающих обжиг шихты с соотношением компонентов шлам/сода/уголь 1:1:0,1 при температуре 800-850°C в течение 3 часов и водное выщелачивание огарка при температуре 70°C, соотношении Т:Ж = 1:5 в течение 1 часа содержание мышьяка снижается с 3 мас. % в исходном материале до 0,9-1 мас. % в кеке. При этом степень извлечения мышьяка в раствор составила 76%. При проведении процесса водного выщелачивания в укрупненном масштабе с использованием опытно-промышленной установки при 70°C, Т:Ж = 1:4 в течение 30 мин содержание мышьяка в кеке снижалось до 0,7 мас. %. Концентрация ионов мышьяка в растворе составила 5,8 г/л.

Растворение арсената натрия в воде протекает с выделением тепла вследствие экзотермического характера процесса гидратации



Теплота растворения безводного и гидратированного арсената натрия в воде при комнатной температуре составила соответственно $Q(\text{Na}_3\text{AsO}_4) = +31,0$ ккал/моль, $Q(\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = -12,6$ ккал/моль [14]. Принимая, что значение изменения энтальпии, связанное с растворением ($\Delta H_{\text{раств}}$) равно по величине и обратно по знаку тепловому эффекту растворения, получаем: $\Delta H_{\text{раств}}(\text{Na}_3\text{AsO}_4) = -129,58$ кДж/моль, $\Delta H_{\text{раств}}(\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 52,67$ кДж/моль.

Возможность протекания процесса

растворения определяется изменением энергии Гиббса в соответствии с уравнением $\Delta G = \Delta H_{\text{раств}} - T\Delta S$. $\Delta G (\text{Na}_3\text{AsO}_4) = 129,58 - 298 \cdot 0,186 = -185$ кДж/моль. Значит, вещество обнаруживает способность к растворению. $\Delta G (\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 52,67 - 298 \cdot 0,186 = -2,76$ кДж/моль, полученная величина изменения энергии Гиббса указывает на способность $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ к растворению.

Вследствие того, что растворение гидратированного арсената натрия сопровождается поглощением теплоты, его растворимость с повышением температуры возрастает (рис. 1).

Результаты опытов по водному выщелачиванию огарка показали, что с повышением температуры от 30°C до 70°C степень извлечения мышьяка в раствор возрастает (рис.1). Приведенные данные по растворимости $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в воде взяты из справочника [15]. Имеется корреляция между степенью извлечения мышьяка в раствор и растворимостью арсената натрия (коэффициент линейной парной корреляции достигает 0,99 и является статистически значимым). Исходя из этого, можно предположить, что температурная зависимость степени извлечения мышьяка в раствор главным образом обеспечивается растворимостью арсената натрия. Как видно из рисунка 1, повышение температуры более 70°C незначительно влияет на растворимость арсената натрия.

Исходным раствором, используемым для исследований, служил раствор выщелачивания, который получен в реакторе опытно-промышленной установки. В результате охлаждения раствора от 70 до 25°C отмечено образование белого осадка. Состав осадка при комнатной температуре после фильтрования в основном представлен частицами силиката натрия, в осадке присутствуют мышьяк, алюминий, магний.

Анализ состава осадка, полученного из оставшейся жидкости при комнатной температуре, показал, что осадок имеет следующий состав, мас. %: О – 39,3; Na – 24,5; As – 21,5; С – 9,4; Si – 2,5; Cl – 1,8; K – 1,0. Осадок состоит в основном из

частиц арсената натрия, соды, в осадке присутствуют кремний, хлор, калий. Образование соды, возможно, связано с тем, что в воде растворяется непрореагировавший при обжиге остаток карбоната натрия.

С течением времени при 25°C концентрация ионов мышьяка в растворе снижается с 5,8 г/л до 2 г/л, что связано с выпадением в осадок мышьяка. Раствор выщелачивания имеет следующий состав, г/л: HCO_3^- – 69; CO_3^{2-} – 12; AsO_4^{3-} – 2; SO_4^{2-} – 1,3; Cl^- – 0,8; Mg^{2+} – 0,4; Ca^{2+} – 0,3; Fe общее – 0,0003; SiO_2 – 0,004. Арсенатный раствор является сильнощелочным (pH = 12) из-за высокого содержания ионов гидрокарбонатов и карбонатов.

Осадок после упаривания и последующего охлаждения имеет следующий состав, мас. %: О – 31,0; As – 30,3; Na – 27,7; С – 9,1; Si – 1,8. В результате упаривания содержание мышьяка в осадке увеличивается.

Выводы

Технология удаления мышьяка из отходов комбината «Тувакобальт» путем обжига шихты шлам/сода/уголь (1:1:0,1) при 800-850°C и последующего водного выщелачивания позволяет снизить содержание мышьяка в кеке выщелачивания в 3 раза по сравнению с исходным материалом. Кек выщелачивания может быть использован в качестве вторичного сырья для извлечения металлов и получения керамических изделий.

В результате водного выщелачивания огарка мышьяк переходит в щелочной раствор. С повышением температуры степень извлечения мышьяка в раствор возрастает. Температурная зависимость степени извлечения мышьяка в раствор главным образом обеспечивается растворимостью арсената натрия.

После упаривания раствора осадок состоит из частиц арсената натрия, соды, кремния. Полученный арсенат натрия может быть использован для получения антисептика для обработки древесины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Копылов Н.И. Мышьяк / Н.И. Копылов, Ю.Д. Каминский. – Новосибирск: Сиб. ун-в. изд-во, 2004. – 367 с.
2. Копылов Н.И. Проблемы мышьяксо­дер­жающих отходов. Новосибирск: Академ. изд-во «Гео», 2012. – 182 с.
3. Набойченко С.С. Мышьяк в цветной металлургии / С.С. Набойченко, С.В. Мамяченков, С.В. Карелов. – Екатеринбург: УрО РАН, 2004. – 240 с.
4. Копылов Н.И. Отвалы переработки мышьяксо­дер­жающего сырья цветной металлургии и возможности их сокращения / Н.И. Копылов, Ю.Д. Каминский // Комплексное использование минерального сырья. – 2016. – № 4. – С. 110-123.

5. Kopylov N.I., Kaminsky Yu.D. Sulphidization roasting of dump industrial product of «Tuvacobalt» combine // Bulletin of the Karaganda University. Chemistry series. 2016. N 1 (81). P. 65-69.
6. Jia Y., Xu L., Fang Z., Demopoulos G.P. Observation of surface precipitation of arsenate on ferrihydrite // Environmental Science Technology. 2006. V. 40. N 10. P. 3248-3253.
7. Langsh J.E., Costa M., Moore L., Morais P., Bellezza A., Falcao S. New technology for arsenic removal from mining effluents // Journal of Materials Research and Technology. 2012. N 1 (3). P. 178-181.
8. Каминский Ю.Д. Вывод мышьяка из отвалов кобальтового производства / Ю.Д. Каминский, Н.И. Копылов // Цветные металлы Сибири-2009: Сборник докладов первого международного конгресса, Красноярск, 8-9 сентября 2009 г. – Красноярск: «Версо», 2009. – С. 513-515.
9. Копылов Н.И. Комбинированный способ извлечения мышьяка из отвалов / Н.И. Копылов, Ю.Д. Каминский, А.П. Очур-оол // Химическая технология. – 2011. – Т. 12. – №8. – С. 498-500.
10. 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, Кызыл, 14–19 октября 2015 г. – Кызыл: ТуВИКОПР СО РАН, 2015. – С. 266-268.
11. 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. N 2. P. 65-71.
12. Молдурушку М.О., Чульдун А.Ф., Тас-оол Л.Х. Исследование влияния температуры на равновесные состояния системы при обжиге отходов кобальтового производства / М.О. Молдурушку, А.Ф. Чульдун, Л.Х. Тас-оол // Вестник ИрГТУ. –2018. – Т. 22. – № 9. – С. 173-183. DOI: 10.21285/1814-3520-2018-9-173-183.
13. Копылов Н.И. Химизм обжига шлама отвалов Хову-Аксы // Комплексное использование минерального сырья. – 2017. – № 3. – С. 29-34.
14. Маллин Дж.У. Кристаллизация. М.: Металлургия, 1965. – 342 с.
15. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. – 448 с.

REFERENCES

1. Kopylov N.I. Mysh'yak / N.I. Kopylov, Yu.D. Kaminskij. – Novosibirsk: Sib. univ. izd-vo, 2004. – 367 s.
2. Kopylov N.I. Problemy mysh'jaksoderzhashhih otvalov. Novosibirsk: Akadem. izd-vo «Geo», 2012. – 182 s.
3. Nabojchenko S.S. Mysh'jak v cvetnoj metallurgii / S.S. Nabojchenko, S.V. Mamjachenkov, S.V. Karelov. – Ekaterinburg: UrO RAN, 2004. – 240 s.
4. Kopylov N.I. Otvaly pererabotki mysh'jaksoderzhashhego syr'ja cvetnoj metallurgii i vozmozhnosti ih sokrashhenija / N.I. Kopylov, Yu.D. Kaminskij // Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ja. – 2016. – № 4. – S. 110-123.
5. Kopylov N.I., Kaminsky Yu.D. Sulphidization roasting of dump industrial product of «Tuvacobalt» combine // Bulletin of the Karaganda University. Chemistry series. 2016. N 1 (81). P. 65-69.
6. Jia Y., Xu L., Fang Z., Demopoulos G.P. Observation of surface precipitation of arsenate on ferrihydrite // Environmental Science Technology. 2006. V. 40. N 10. P. 3248-3253.
7. Langsh J.E., Costa M., Moore L., Morais P., Bellezza A., Falcao S. New technology for arsenic removal from mining effluents // Journal of Materials Research and Technology. 2012. N 1 (3). P. 178-181.
8. Kaminskij Yu. D. Vyvod mysh'jaka iz otvalov kobal'tovogo proizvodstva / Yu.D. Kaminskij, N.I. Kopylov // Cvetnye metally Sibiri-2009: Sbornik докладов первого mezhdunarodnogo kongressa, Krasnojarsk, 8–9 sentjabrja 2009 g. – Krasnojarsk: «Verso», 2009. – S. 513-515.
9. Kopylov N.I. Kombinirovannyj sposob izvlechenija mysh'jaka iz otvalov / N.I. Kopylov, Yu.D. Kaminskij, A.P. Ochur-ool // Himicheskaja tehnologija. – 2011. – Т. 12. – №8. – S. 498-500.
10. Moldurushku M.O. Vydelenie dioksida kremnija i sul'fida mysh'jaka iz arsenatnogo rastvora / M. O. Moldurushku, B. K. Kara-Sal, H. B. Manzyrykchy // Regional'naja jekonomika: tehnologii, jekonomika, jekologija i infrastruktura: Materialy Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii, Kyzyl, 14–19 oktjabrja 2015 g. – Kyzyl: TuvIKOPR SO RAN, 2015. – S. 266-268
11. 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. N 2. P. 65-71.
12. Moldurushku M.O., Chul'dum A.F., Tas-ool L.H. Issledovanie vlijaniya temperatury na ravnovesnye sostojaniya sistemy pri obzhige othodov kobal'tovogo proizvodstva / M.O. Moldurushku, A.F. Chul'dum, L.H. Tas-

ool // Vestnik IrGTU. –2018. – Т. 22. – № 9. – С. 173-183. DOI: 10.21285/1814-3520-2018-9-173-183.

13.Kopylov N.I. Himizm obzhiga shlama otvalov Hovu-Aksy // Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ja. – 2017. – № 3. – С. 29-34.

14.Mallin Dzh. U. Kristallizacija. M.: Metallurgija, 1965. – 342 s.

15.Lur'e Yu. Yu. Spravochnik po analiticheskoj himii. M.: Himija, 1989. – 448 s.

Поступило в редакцию 23.06.2020

Received 23 June 2020