На правах рукописи

КАРИМОВ Кирилл Ахтямович

АВТОКЛАВНАЯ ПЕРЕРАБОТКА МЫШЬЯКСОДЕРЖАЩИХ ПРОМПРОДУКТОВ МЕДЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА

05.16.02 – Металлургия черных, цветных и редких металлов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата технических наук

Екатеринбург – 2016

Работа выполнена на кафедре «Металлургия тяжелых цветных металлов» Института материаловедения и металлургии ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель – доктор технических наук, профессор, член-корреспондент РАН, **Набойченко Станислав Степанович**

Официальные оппоненты**:** **Лебедь Андрей Борисович,** доктор технических наук, старший научный сотрудник, НЧОУ ВО «Технический университет УГМК», г. Верхняя Пышма Свердловской обл., заместитель начальника Научно-исследовательской части;

Удоева Людмила Юрьевна, кандидат технических наук, ФГБУН Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук, старший научный сотрудник лаборатории пирометаллургии цветных металлов

Ведущая организация – ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет»

Защита диссертации состоится «23» декабря 2016 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.285.05 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 28, ауд. Мт-329 (зал Ученого совета ИММт).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?d=51&rid=262737

Автореферат разослан «____» ноября 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Сулицин Андрей Владимирович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

На медеплавильных предприятиях Уральского региона в техногенных отходах содержится значительное количество цветных металлов. Их состав зависит от конструкции агрегатов, состава исходного сырья и от особенностей технологии конкретных предприятий.

Одним из основных путей повышения комплексности использования сырья металлургического производства является вывод из технологической схемы медеплавильных предприятий и отдельная переработка тонких пылей. Тонкие пыли, образующиеся при переработке медных концентратов в печи Ванюкова (ПВ), обогащены медью, свинцом, цинком, содержат большое количество мышьяка. Пыли относятся к I классу опасности, и предприятия вынуждены платить штрафы за хранение этих отходов.

Актуальным является научное обоснование и разработка технологии комплексной переработки пылей, при которой попутные металлы извлекаются в товарные продукты или промпродукты пригодные для существующих производств. Все это предопределяет интерес к гидрометаллургической технологии, включающей селективное выщелачивание цветных металлов и дробное разделение ценных компонентов на соответствующие продукты.

Настоящая диссертационная работа посвящена поиску оптимальной гидрометаллургической переработки мышьяксодержащих пылей и штейнов, полученных после восстановительной плавки тонких пылей АО «СУМЗ» с селективным извлечением мышьяка в отдельный промпродукт.

Степень разработанности темы исследования

Ранее была предложена и опробована пирометаллургическая технология совместной переработки пылей и других оборотных полупродуктов на ПСЦМ АО «Уралэлектромедь» (Верх-Нейвинский завод), которая заключалась в восстановительной плавке пылей с получением полиметаллического штейна. Переработка этого штейна на пирометаллургических агрегатах также приведет к накоплению в обороте мышьяка и потерям свинца, цинка со шлаками, что обусловливает преимущество его переработки по гидрометаллургической технологии.

Исследованиями по переработке мышьяк- и цинк-содержащего техногенного сырья занимались известные отечественные и зарубежные ученые, среди которых можно выделить работы С.С. Набойченко, А.А. Перетрутова, Я.М. Шнеерсона, С.В. Мамяченкова, С.М. Исабаева, K.X. Dan, M.R. Peterson, P. Oustadakis, X Zhi-feng, A. Morales, однако остается недостаточно изученным селективное выделение мышьяка из растворов, содержащих цветные металлы и извлечение цинка и меди из различных сырьевых материалов с высоким содержанием их ферритных форм.

Цель работы – разработка научно-обоснованной гидрометаллургической технологии переработки мышьяксодержащих пылей и штейнов, полученных после восстановительной плавки тонких пылей АО «СУМЗ» с селективным

извлечением мышьяка в отдельный промпродукт с минимальным воздействием на окружающую природную среду.

Задачи исследования:

1. Изучить кинетику окисления мышьяка (III) в сернокислых растворах в присутствии ионов железа (II) и меди (II).
2. Выявить особенности процесса гидротермального осаждения мышьяка в виде арсенатов железа.
3. Определить оптимальные параметры процесса автоклавного выщелачивания штейнов с целью селективного выделения меди от мышьяка и железа.
4. Установить технологические показатели отдельных стадий переработки тонких пылей.
5. Определить возможность разделения меди и цинка из коллективных растворов.

Научная новизна:

1. Показана возможность извлечения мышьяка из арсенидов и сульфидов автоклавным выщелачиванием растворами сульфата меди без введения кислорода в систему.
2. Установлено, что ионы железа (III) в гидротермальных условиях способны окислять мышьяк (III) с образованием промежуточных комплексов $FeH_2AsO_4^{2+}$.
3. Получены обобщающие кинетические уравнения процесса окисления мышьяка (III) для систем H_3AsO_3 - Fe^{2+} - Cu^{2+} - H_2SO_4 и H_3AsO_3 - Fe^{2+} - H_2SO_4. Показано, что исследованный процесс протекает в кинетической области.
4. Установлено, что при мольном отношении в растворе As:Fe = 0,51 - 1,41, t = 180 - 200 ºС, $[H_2SO_4]$ = 10 - 70 г/дм^3 в присутствии ионов меди мышьяк с железом осаждается в мольном отношении As:Fe = 0,514-0,575, в форме $[Fe(AsO_4)_{1-x}(SO_4)_x](OH)_x \cdot wH_2O$.
5. Впервые установлено, что увеличение концентрации цинка в растворе в диапазоне 65 - 120 г/дм^3 приводит к увеличению размера зерна, осаждаемого гидроксосульфата арсената железа.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Разработана и обоснована технология комплексной переработки штейнов, полученных после восстановительной плавки тонких пылей медеплавильного производства.
2. Определены оптимальные параметры процесса автоклавного выщелачивания штейнов растворами сульфата меди с высоким извлечением мышьяка в раствор.
3. Разработана и обоснована технология комплексной переработки мышьяксодержащих пылей АО «СУМЗ»; определены оптимальные параметры двухстадийной переработки тонких пылей атмосферным и последующим автоклавным выщелачиванием в сернокислых растворах.
4. Получены и экспериментальные порядки реакции по концентрациям мышьяка, железа для системы H_3AsO_3 - Fe^{2+} - Cu^{2+} - H_2SO_4 составили 0,5, 0,26, соответственно, для системы H_3AsO_3 - Fe^{2+} - H_2SO_4 получены 0,5, 0,54.

Экспериментальные порядки реакции равны 1,1 по кислороду и 0,33 по начальной концентрации меди в растворе.

5. Разработан способ селективной очистки раствора от мышьяка гидротермальным осаждением арсенатов железа.

6. Показана возможность селективного выделения меди из цинкового раствора с получением высококачественного медного концентрата.

Методология и методы диссертационного исследования

Исследования выполнены в лабораторных условиях с применением методов математического планирования эксперимента, моделирования, специальных пакетов компьютерных программ управления и сбора данных (HSC Chemistry 6, Statgraphics 16, Microsoft office и др.), стандартных физико-химических методов исследований.

Анализ исходного сырья, продуктов и получаемых полупродуктов проводили с использованием аттестованных методов: спектрофотометрический (AnalytikJena Lambda Specord 250), рентгенофлуоресцентный (Shimadzu EDX-720), рентгенофазовый (Shimadzu XRD–7000C, ДРОН-3), атомно-абсорбционный анализ (AnalytikJena novAA-300), металлографический (микроскоп PZO с компьютерной приставкой Nb-lab), электронно-микроскопический (электронный микроскоп JEM 2100 с приставкой для микроанализа Oxford Inca), атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой (Iris Intrepid II Duo фирмы Thermo Electron) и др.

Положения, выносимые на защиту:

1. Технология двухстадийной переработки штейнов, полученных после восстановительной плавки тонких пылей по схеме – автоклавное выщелачивание растворами сульфата меди и последующее автоклавное окислительное выщелачивание полученного кека.

2. Оптимальные параметры для сернокислотного атмосферного выщелачивания пыли с последующим автоклавным выщелачиванием кека.

3. Кинетические закономерности окисления мышьяка (III) для системы H_3AsO_3 - Fe^{2+} - Cu^{2+} и H_3AsO_3 - Fe^{2+}.

4. Параметры и показатели селективного гидротермального осаждения арсенатов железа из медно-цинковых сульфатных растворов.

5. Оптимальные параметры селективного осаждения меди из цинкового раствора с получением высококачественного медного концентрата.

6. Схема гидрометаллургической переработки тонких пылей медеплавильного производства на примере АО «СУМЗ».

Личный вклад автора

Научно-теоретическое обоснование, формирование цели и направлений, постановка исследований и укрупненных испытаний, непосредственное участие в них, анализ и обобщение полученных результатов, подготовка научных публикаций, оценка эффективности предложенной технологии.

Степень достоверности и апробация результатов обеспечиваются представительностью и надежностью исходных данных, использованием сертифицированного оборудования, современных средств и методик проведения исследований, использованием достоверных и аттестованных

методик выполнения измерений. Подтверждается согласованностью данных эксперимента и научных выводов, воспроизводимостью результатов лабораторных и укрупненных лабораторных испытаний.

Основные результаты работы доложены и обсуждены на III-м Международной интерактивной научно-практической конференции «Инновации в материаловедении и металлургии» г. Екатеринбург, 2013 г.; Международной конференции «Ресурсосберегающие технологии в обогащении руд и металлургии цветных металлов» Алматы – Караганда, 2015 г.; международной конференции «Ресурсосбережение и охрана окружающей среды при обогащении и переработке минерального сырья» г. Санкт-Петербург, 2016 г.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 8 научных работ, в том числе 5 статей в рецензируемых научных изданиях перечня ВАК (WOS, Scopus); 3 – в сборниках материалов научно-практических конференций.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения и 3 приложений, изложенных на 164 страницах основного текста, содержит 42 рисунка и 33 таблицы; список литературы состоит из 122 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В **первой главе** приведены источники получения тонких пылей, их фазовый и химический состав, показано распределение мышьяка по продуктам основных автогенных пирометаллургических процессов переработки медных концентратов.

Показано, что тонкие пыли медеплавильного производства являются ценным сырьем для получения цветных металлов, это обусловлено высоким содержанием в них меди, цинка и свинца. Ввиду полиметаллического состава, присутствия летучих компонентов эти промпродукты должны перерабатываться по самостоятельной технологии.

Отмечено, что пирометаллургические методы большей частью основаны на извлечении мышьяка в виде летучих форм и не дают возможности получать пригодные для захоронения продукты, а переработка материалов, содержащих цветные металлы (Pb, Zn), в плавильных агрегатах приведет к их неполному извлечению.

При атмосферных условиях, в сернокислых средах возможно перерабатывать материалы, содержащие только оксидные соединения мышьяка, меди и цинка, сульфаты цветных металлов. Для вскрытия сульфидов, арсенидов, ферритов меди и цинка наибольший интерес представляет автоклавное выщелачивание при повышенных температурах и давлениях кислорода.

Рассмотрены способы очистки растворов от мышьяка. Отмечено, что самым результативным способом очистки растворов от мышьяка является его

осаждение в форме арсенатов железа, которые имеют наименьшую растворимость из всех соединений мышьяка.

Обоснована перспективность применения гидрометаллургических методов для переработки мышьяксодержащих промпродуктов.

Вторая глава посвящена автоклавной переработке мышьяксодержащих штейнов, полученных при совместной восстановительной плавке тонких пылей печи Ванюкова АО «СУМЗ» и других оборотных полупродуктов в руднотермической печи (РТП) и шахтной печи (ШП). Состав штейнов приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Состав штейнов, %

Материал	Элементы					
	Cu	Pb	Zn	Fe	S	As
РТП	40,1	23,0	2,9	7,1	14,6	5,0
ШП	30,2	11,0	1,7	23,3	13,6	5,0

Согласно данным рентгенофазового анализа штейна, в составе материала присутствуют PbS, $FeAs_2$, CuS, Cu_2S, FeS, $PbS*As_2S_3$, Cu, As_2S_3.

Исследовали прямое окислительное сернокислотное автоклавное выщелачивание штейнов при давлении кислорода 0,4 МПа, температуре 140 - 180 ºС. Содержание кислоты варьировали в мольном отношении H_2SO_4/Cu(ш) = 0,13 - 2,27, а продолжительность выщелачивания 0,5 - 4,0 ч., Ж:Т = 6:1.

Расход кислоты существенно влияет на показатели выщелачивания. Извлечение меди с увеличением мольного отношение H_2SO_4/Cu(ш) снижалось, что, возможно, связано с внутридиффузионными затруднениями при образовании пленок элементной серы на поверхности сульфидов, которая образуется уже при кислотности раствора выше 3 г/дм^3 . Наилучшие результаты по извлечению меди (94,3 %) были достигнуты для штейна РТП при мольном отношении H_2SO_4/Cu(ш) < 1, то есть в опытах, где сульфидная сера штейна окислялась до сульфат-иона.

При выщелачивании штейнов с большим содержанием железа (ШП) извлечение меди не превышало 55,8 %, что, возможно, вызвано внутридиффузионными затруднениями, вероятно, из-за образования пленок гематита и арсенатов железа на поверхности сульфидов. Присутствие их обнаружено рентгенофазовым анализом. Переход мышьяка и железа в кек составил 78 и 70 %, соответственно.

Вторым исследованным вариантом была двухстадийная автоклавная переработка с использованием предварительной автоклавной обработки штейна растворами сульфата меди и последующим окислительным выщелачиванием получаемого кека.

Автоклавное выщелачивание штейнов растворами сульфата меди основано на механизме обменных реакций ($CuSO_4$+MeS=CuS+$MeSO_4$, где Me – Fe, Zn, Pb), развивающихся при температурах свыше 150 ºС. Эти эксперименты были реализованы в соответствии с ортогональной матрицей.

Независимые переменные в размерном масштабе варьировали в следующих пределах:

$8{,}6 < Cu < 20{,}2$; $3{,}3 < K < 16.7$; $160 < t < 200$; $15 < \tau < 45$,

где Cu - концентрация меди в растворе, г/дм^3; К - начальная концентрация серной кислоты в растворе, г/дм^3; t - температура, °С; τ - время, мин. При обработке результатов эксперимента в программе Statgraphics были получены следующие регрессионные модели в безразмерном (1) и размерном (2) масштабе, адекватные экспериментальным данным при уровне значимости 0,05:

$$Y = 85{,}03 + 9{,}28*X_1 - 3{,}67*X_2 + 15{,}95*X_3 - 1{,}62*X_4 - 7{,}80*X_1^2 + 2{,}43*X_1*X_2 - 2{,}18*X_1*X_3 + 2{,}59*X_1*X_4 - 1{,}23*X_2^2 + 1{,}12*X_2*X_3 + 0{,}07*X_2*X_4 - 15{,}83*X_3^2 - 0{,}82*X_3*X_4 - 5{,}71*X_4^2 \quad (1)$$

$$As = -1454{,}83 + 4{,}29*Cu - 4{,}05*K + 15{,}31*t + 1{,}47*\tau - 0{,}04*Cu^2 + 0{,}04*Cu*K - 0{,}01*Cu*t + 0{,}01*Cu*\tau - 0{,}08*K^2 + 0{,}01*K*t + 0{,}01*K*\tau - 0{,}04*t^2 - 0{,}01*t*\tau - 0{,}02*\tau^2 \quad (2)$$

Коэффициент детерминации оказался равным $R^2 = 0{,}948$, а коэффициент множественной корреляции $R = \sqrt{R^2} = 0{,}974$ - достаточно высоким. Согласно величинам коэффициентов уравнения (1), влияние переменных на извлечение мышьяка можно оценить (по убыванию) следующим образом:

X_3, X_1, X_2, X_4 или: температура (t), концентрация меди в растворе (Cu), кислотность раствора (К), время (τ).

С использованием программы Statgraphics построены зависимости извлечения мышьяка от начальной концентрации меди (рисунок 1, 2).

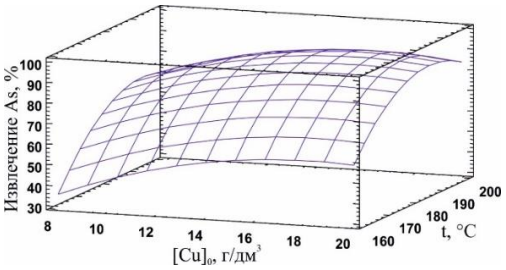

Рисунок 1 – Зависимость извлечения мышьяка от начальной концентрации меди и температуры ($[H_2SO_4]_0$ = 6 г/дм^3, τ = 30 мин)

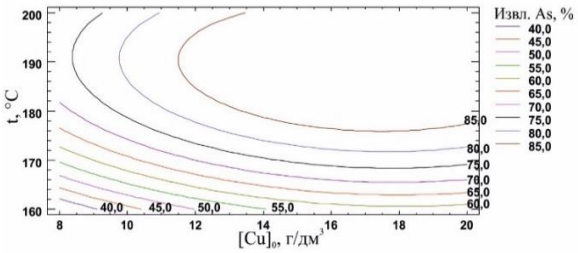

Рисунок 2 – Контурная диаграмма зависимости извлечения мышьяка от начальной концентрации меди и температуры ($[H_2SO_4]_0$ = 6 г/дм^3, τ = 30 мин)

Показано, что извлечение мышьяка в раствор с уменьшением Ж:Т от 6 до 3:1 резко ухудшается, что связано с низкой растворимостью мышьяка (III) в водных растворах (15,4 г/дм^3) и образованием оксида As_2O_3.

Рекомендованы следующие параметры автоклавного выщелачивания штейнов растворами сульфата меди: мольный расход меди

Cu/(Zn+Fe+0,5*Pb+As) = 1; $[H_2SO_4]_0$ = 6 г/дм^3; τ = 30 мин; t = 180 °C; при этом в раствор для обоих штейнов извлекается, %: 86 As; 90 Fe; 90 Zn.

Кеки после автоклавного выщелачивания штейна растворами сульфата меди содержат, %: 0,5-1,0 As; 0,6 Fe; 0,5 Zn; 48,5-60,0 Cu; 13-23 Pb. По данным рентгенофазового анализа, в кеке свинец присутствует в виде $PbSO_4$ и PbS, медь - в основном, в виде Cu_2S, Cu, CuS.

Получаемые растворы содержат, г/дм^3: 6,1-6,8 As; 2,0-5,5 Cu; 10,5-12,0 Fe; 3,5-4,5 Zn. Железо присутствует в растворе в степени окисления +2, мышьяк - +3. Переработка этих растворов описана в главе 4.

При автоклавном выщелачивании штейнов растворами сульфата меди, сульфатизация свинца проходит на 45 - 50 %, это, вероятно, связано с внутридиффузионными затруднениями при образовании пленок двух твердых продуктов реакции – сульфида меди и сульфата свинца на поверхности сульфидов, согласно реакции:

$$PbS+CuSO_4=CuS+PbSO_4;\ (\Delta G_{180} = -113{,}1\ \text{кДж/моль}) \qquad (3)$$

Взаимодействие сульфида мышьяка и арсенида железа с сульфатом меди, вероятно, проходит по следующим реакциям:

$$As_2S_3+3CuSO_4+4H_2O=3CuS+2HAsO_2+3H_2SO_4;$$
$$(\Delta G_{180} = -171{,}218\ \text{кДж/моль}) \qquad (4)$$
$$FeAs_2+4CuSO_4+4H_2O=4Cu+2HAsO_2+3H_2SO_4+FeSO_4;$$
$$(\Delta G_{180} = -190{,}0\ \text{кДж/моль}) \qquad (5)$$

Кеки после автоклавного выщелачивания штейнов растворами сульфата меди подвергали окислительному сернокислотному автоклавному выщелачиванию с целью извлечения из них меди и обогащения остатка по свинцу.

Опыты проведены с использованием планирования многоуровневого эксперимента автоклавного выщелачивания этого кека. С учетом результатов серии поисковых опытов, начальная кислотность раствора принята в мольном отношении $H_2SO_4/Cu \approx 1$; оптимизировали значения температуры (X_1) и давления кислорода (X_2).

С использованием программы Statgraphics были получены следующие регрессионные модели в безразмерном (6) и размерном (7) масштабе, адекватные экспериментальным данным при уровне значимости 0,05:

$$Y = 83{,}49 + 25{,}32*X_1 + 6{,}87*X_2 - 7{,}28*X_1^2 - 2{,}23*X_1*X_2 - 2{,}49*X_2^2 \qquad (6)$$
$$Cu = -196{,}95 + 3{,}07*t + 12{,}39*Po_2 - 0{,}01*t^2 - 0{,}04*t*Po_2 - 0{,}62*Po_2^2 \qquad (7)$$

Коэффициент детерминации оказался равным R^2 = 0, 942, а коэффициент множественной корреляции $R = \sqrt{R^2} = 0{,}971$ - достаточно высоким.

Коэффициенты (уравнение 6) показывают, что наибольшее положительное влияние на степень выщелачивания меди оказывает температура. Зависимость извлечения меди от давления кислорода и температуры показана на рисунке 3.

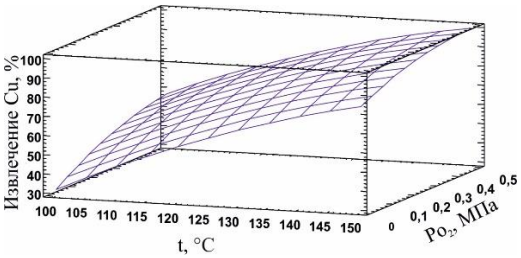

Рисунок 3 – Зависимость извлечения меди от давления кислорода и температуры (H_2SO_4/Cu = 1, Ж:Т = 12:1, τ = 120 мин)

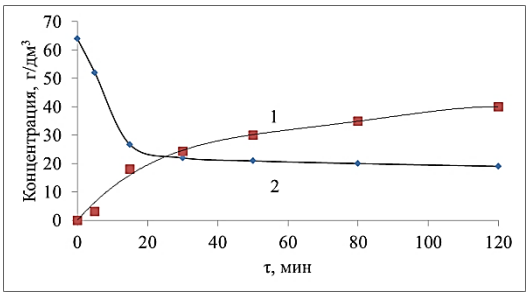

Рисунок 4 – Зависимость концентрации меди и кислоты от продолжительности выщелачивания: 1 - Cu; 2 - H_2SO_4

Выщелачивание меди в течение 30 минут процесса идет с мольным расходом кислоты H_2SO_4/Cu = 1,1 (рисунок 4), до извлечения 58 % меди. После 30 минут концентрация кислоты в растворе практически не меняется, а выщелачивание меди идет с мольным расходом кислоты H_2SO_4/Cu = 0,08 до конца процесса. Эти данные соответствуют двухстадийному выщелачиванию Cu_2S по следующим реакциям (t = 140 ºС):

$$Cu_2S+1/2O_2+H_2SO_4=CuS+CuSO_4+H_2O;\ (\Delta G_{140} = -162{,}6\ кДж/моль) \quad (8)$$
$$CuS+2O_2=CuSO_4;\ (\Delta G_{140} = -563{,}2\ кДж/моль) \quad (9)$$

Рекомендованы следующие параметры автоклавного выщелачивания кеков: t = 140 °С; Po_2 = 0,3 МПа; Ж:Т = 6:1; H_2SO_4/Cu = 1. В раствор извлекается 94 - 99 % меди для обоих штейнов, весь свинец остается в кеке. Извлечение меди из штейна ШП при двухстадийной переработке составило 99 %, тогда как при прямом автоклавном выщелачивании максимальное извлечение меди - 55,8 %. Это объясняется ослаблением внутридиффузионных затруднений, связанных с образованием пленок гематита и арсенатов железа на поверхности сульфидов, так как железо и мышьяк количественно извлекаются на стадии автоклавного выщелачивания растворами сульфата меди.

Полученные кеки после выщелачивания имеют следующий состав, %: 1-2,5 As; 48-57 Pb; 0,1-0,2 Zn; 2-3 Fe; 7-10 S; 1,3-2,0 Cu. Согласно данным рентгенофазового анализа, в кеке свинец находится в виде $PbSO_4$, PbS. Концентрация железа, мышьяка и цинка в растворе была менее 1 г/дм^3, меди 83 - 86 г/дм^3; эти растворы пригодны для дальнейшей переработки электроэкстракцией или выпариванием.

Третья глава посвящена исследованиям переработки тонких пылей медеплавильного производства. При плавке тонких пылей извлекается 91 % меди в штейн, при этом 84 % цинка теряется со шлаками. Последующее

автоклавное выщелачивание штейна (глава 2) позволяет извлечь 88 % меди (от исходной пыли) в раствор второй автоклавной стадии. Также при плавке образуются вторичные пыли, которые требуют отдельной переработки. По этим причинам исследовали выщелачивание пылей с целью извлечения цветных металлов и мышьяка и исключения проведения восстановительной плавки.

Для удобства приняты следующие обозначения:

ПСУМЗ – тонкие пыли электрофильтров печи Ванюкова (АО «СУМЗ»);

ПРТП и ПШП – вторичные пыли, полученные после восстановительной плавки пылей СУМЗа и магнитной фракции клинкера в руднотермической и шахтной печах.

Основными составляющими ПСУМЗ являются сульфат свинца $PbSO_4$ и магнетит Fe_3O_4. В пыли присутствуют оксиды $(Fe,Cu,Zn)_2O_4$, $(Fe,Cu,Zn)_2O_3$, As_2O_3, As_2O_5, PbO, Cu_2O, ZnO, $FeAsO_4*2H_2O$, сульфиды (Zn,Fe,Cu)S, Cu_2S, Cu_5FeS_4, PbS, сульфаты $(Fe,Cu,Pb,Zn)SO_4$. Согласно данным проведенного рентгенофазового анализа ПРТП и ПШП, большая часть свинца представлена PbO и $PbSO_4$, цинк присутствует в виде феррита $ZnFe_2O_4$ и ZnO, встречаются сульфаты, двойные оксиды цинка и свинца, основная часть мышьяка находится в виде оксида мышьяка (III) As_2O_3. Медь присутствует в виде сульфида Cu_2S и сульфата. Пыли РТП и ШП содержат арсениты, арсенаты свинца и цинка, в остальном их фазовый состав подобен составу ПСУМЗ.

Сульфиды, ферриты меди и цинка, входящие в состав пылей, не вскрываются в сернокислых средах при атмосферных условиях, поэтому в качестве одного из вариантов их переработки исследовали окислительное сернокислотное автоклавное выщелачивание. Выщелачивание при $[H_2SO_4]_0$ = 130 г/дм^3 (H_2SO_4/(Pb+Zn+Cu) = 2,1), P_{O_2} = 0,4 МПа, в течение 2 часов позволило извлечь до 86 % меди и 90 % цинка, однако максимальный переход мышьяка в раствор составил 66 %, а его содержание в кеках достигало 10 - 20 %, что, возможно, связано с осаждением арсенатов железа, растворимость которых понижается с увеличением температуры.

Ввиду низкого извлечения мышьяка в раствор необходимо удалить его из пыли перед автоклавным выщелачиванием. Так как мышьяк присутствует в основном в виде окисленных соединений, для его извлечения перед автоклавной переработкой пыли можно использовать атмосферное сернокислотное выщелачивание.

Исследование влияния параметров и их оптимизацию для извлечения мышьяка, меди и цинка при атмосферном выщелачивании проводили на пробе ПРТП, ввиду высокого содержания в ней мышьяка (31,3 %). Проба пыли имела следующий состав, %: 31,3 As; 4,42 Cu; 12,8 Pb; 8,2 Zn; 4,79 Fe; 6,9 S; 6,04 Cd. Эксперименты сернокислотного выщелачивания ПРТП были реализованы в соответствии с ротатабельной матрицей. С учетом результатов серии поисковых опытов, выбрали отношение Ж:Т = 12:1 для исключения выпадения оксида мышьяка (III) из раствора, ввиду его растворимости в водных растворах (15,4 г/дм^3); оптимизировали значения температуры (X_1) и начальной концентрации серной кислоты (X_2).

После обработки результатов с помощью программного продукта Statgraphics были получены следующие уравнения:

$$As = 88,68 + 8,31*X_1 + 4,72*X_2 - 2,27*X_1^2 - 2,19*X_1*X_2 + 0,73*X_2^2 \quad (10)$$

$$As = 47,7152 + 1,09*t + 0,74*[H_2SO_4]_0 - 0,01*t^2 - 0,01*t*[H_2SO_4]_0 + 0,01*[H_2SO_4]_0^2 \quad (11)$$

$$Zn = 75,25 + 2,99*X_1 + 1,21*X_2 + 0,04*X_1^2 + 1,3*X_1*X_2 + 1,01*X_2^2 \quad (12)$$

$$Zn = 76,3364 + 0,01*t - 0,66*[H_2SO_4]_0 + 0,01*t^2 + 0,01*t*[H_2SO_4]_0 + 0,02*[H_2SO_4]_0^2 \quad (13)$$

$$Cu = 33,44 + 2,69*X_1 + 6,17*X_2 - 2,15*X_1^2 + 1,65*X_1*X_2 - 3,66*X_2^2 \quad (14)$$

$$Cu = -1,03 + 0,40*t + 2,11*[H_2SO_4]_0 - 0,01*t^2 + 0,01*t*[H_2SO_4]_0 - 0,05*[H_2SO_4]_0^2 \quad (15)$$

Уравнения 10, 12, 14 получены в безразмерном масштабе, уравнения 11, 13, 15 в размерном масштабе. Коэффициенты детерминации (R^2) для извлечения мышьяка, цинка и меди оказались равными, соответственно: 0,974, 0,964, 0,953; коэффициенты множественной корреляции ($R = \sqrt{R^2}$): 0,987, 0,982, 0,976. Согласно полученным коэффициентам, наибольший положительный эффект на извлечение мышьяка и цинка оказывает температура выщелачивания, что, возможно, связано с наличием в составе пыли преобладающего количества мышьяка в виде оксида As_2O_3 и цинка в виде $ZnSO_4$, на растворение которых кислота не расходуется. Наибольший положительный эффект на извлечение меди оказала начальная концентрация кислоты, что, вероятно, связано с растворением оксидов меди при атмосферном выщелачивании.

Для анализа влияния температуры и кислотности на извлечение мышьяка, цинка и меди построены контурные графики (рисунок 6 а, б, в). Получены следующие параметры сернокислотного атмосферного выщелачивания ПРТП: t = 60 °C, (H_2SO_4/(Pb+Zn+Cu) = 1,1), τ = 30 - 40 мин. Рекомендованные параметры (раздел 3.3.1.2) по выщелачиванию ПРТП были опробованы и подтверждены на пылях разного состава. Пыли содержали, %: 8,5 -18,5 As; 4,2-9,3 Cu; 10,0-17,2 Pb; 9,5-12,8 Zn; 5,4-9,7 Fe. В раствор извлекали до 95 % мышьяка, 58 % меди и 82 % цинка.

Тонкие пыли содержат в своем составе оксид меди (I) Cu_2O, который выщелачивается по реакции 16.

$$2Cu_2O + 4H_2SO_4 + O_2 = 4CuSO_4 + 4H_2O; (\Delta G_{60} = -531,4 \text{ кДж/моль}) \quad (16)$$

При недостатке кислорода выщелачивание оксида Cu_2O, согласно термодинамическим расчетам (реакция 17, 18), может идти с образованием металлической фазы элементной меди, за счет реакции диспропорционирования ионов меди (I). При увеличении содержания Cu_2O в

пыли необходимо продувать раствор кислородом воздуха для исключения образования металлической фазы элементной меди.

$$Cu_2O + 2H^+ = 2Cu^+ + H_2O; (\Delta G_{60} = -54{,}0 \text{ кДж/моль}) \quad (17)$$

$$2Cu^+ = Cu + Cu^{2+}; (\Delta G_{60} = -29{,}6 \text{ кДж/моль}) \quad (18)$$

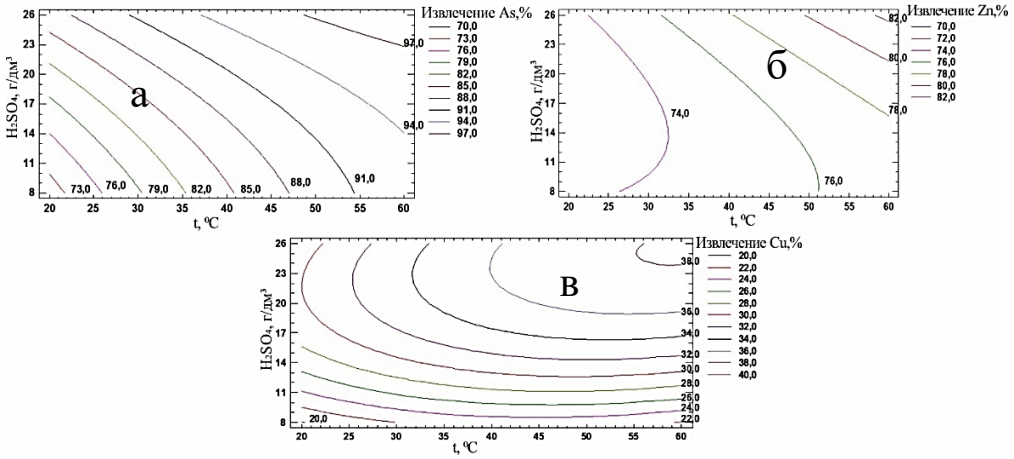

Рисунок 6 – Контурные диаграммы для извлечения мышьяка (а), цинка (б) и меди (в)

Показано, что увеличение концентрации железа в растворе выше 5 г/дм^3 приводит к снижению извлечения мышьяка в раствор до 73 %, а содержание мышьяка в кеке возрастает с 4,8 до 5,6 %. Снижение извлечения, возможно, связано с осаждением арсенитов, арсенатов железа или высаливанием мышьяка, ввиду его концентрации в растворе близкой к пределу растворимости (15 - 20 г/дм^3). Выщелачивание пылей в две стадии ($[Fe]_0$ = 15 г/дм^3, t = 60 °C; H_2SO_4/(Pb+Zn+Cu) = 1,05; τ = 30 мин) позволило вернуть извлечение мышьяка на прежний уровень 90 - 95 % и снизить его содержание в кеке до 1,5 - 2,2 %. Увеличение начальной концентрации меди до 40 г/дм^3 и цинка до 100 г/дм^3 в растворе не сказалось на выщелачивании пылей.

Полученные кеки содержат, %: 1,5 - 2,4 As; 5,0 - 8,1 Cu; 6,1 - 7,9 Zn; 24,1 - 30,3 Pb; 11 - 20 Fe. Растворы после выщелачивания пылей имеют следующий состав, г/дм^3: 13 - 16,4 As; 3,0 - 10,4 Cu; 7,0 - 15,1 Zn; 0,9 - 1,1 Fe. В зависимости от типа пыли доля мышьяка (III) в растворе составляет 60 - 80 % от общего его содержания. Подробное описание переработки растворов, полученных после атмосферного сернокислотного выщелачивания, представлено в главе 4.

Согласно данным рентгенофазового анализа, в кеке после выщелачивания ПСУМЗ свинец находится в виде сульфата ($PbSO_4$), медь в сульфиде (Cu_2S), в ферритах $(Fe\text{-}Zn\text{-}Cu)_3O_4$ медь и цинк. В кеке не обнаружены сульфаты, оксиды меди и цинка. При атмосферном сернокислотном выщелачивании они растворяются, свинец полностью переходит в сульфатную форму, оксид мышьяка As_2O_3 переходит в раствор. Сульфиды, ферриты меди и цинка, присутствующие в кеке, могут быть вскрыты при автоклавных условиях.

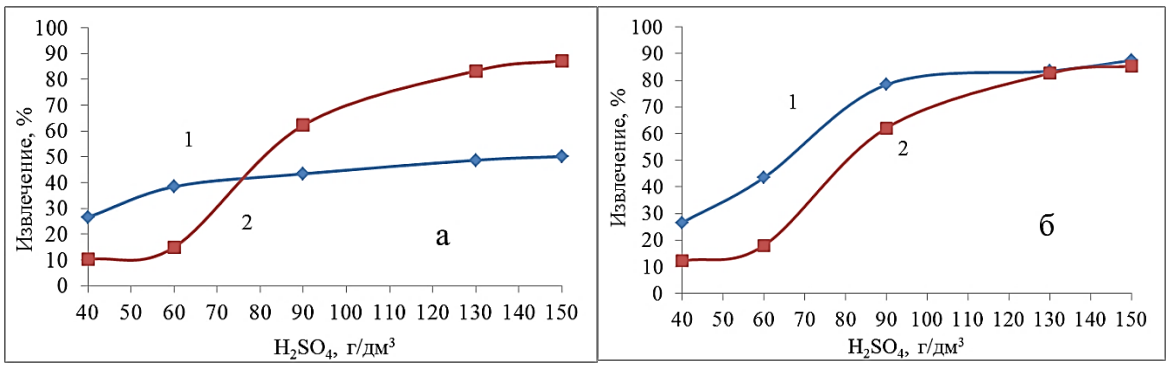

Рисунок 7 – Зависимость извлечения меди (1) и цинка (2) от начальной концентрации кислоты без введения кислорода (Ж:Т=6:1, t = 160 ºС, τ = 120 мин): а – без ионов железа (III) в растворе; б – концентрация ионов железа (III) 15 г/дм^3

Влияние начальной концентрации кислоты на извлечение меди и цинка из кека атмосферного сернокислотного выщелачивания автоклавным выщелачиванием представлено на рисунке 7 а, б. Резкое возрастание перехода цинка и меди в раствор с увеличением начальной концентрации кислоты до 90 г/дм^3 (H_2SO_4/(Pb+Zn+Cu) = 1) и температуры с 90 до 160 ºС, возможно, связано с началом вскрытия ферритов цинка. Извлечение меди возрастает с 48,7 до 83,5 % с увеличением концентрации ионов железа (III) с 0 до 15 г/дм^3, что объясняется наличием в составе кека сульфида меди. Окисление сульфидов меди ионами железа (III), вероятно, происходит по реакциям 19,20, что подтверждает наличие серо-сульфидных гранул в осадке после выщелачивания и возросшая концентрация железа (II) в конечном растворе до 15 - 19 г/дм^3. Выход серо-сульфидных гранул был 3,3 - 4,0 % от массы исходного кека, их состав, %:1,1 As; 14,4 Cu; 7,8 Fe; 5,2 Zn. Влияние температуры на извлечение меди и цинка представлено на рисунке 8.

$$Cu_2S + Fe_2(SO_4)_3 = CuSO_4 + 2FeSO_4 + CuS; \ (\Delta G_{160} = -80{,}2 \text{ кДж/моль}) \quad (19)$$

$$CuS + Fe_2(SO_4)_3 = S^o + CuSO_4 + 2FeSO_4; \ (\Delta G_{160} = -57{,}4 \text{ кДж/моль}) \quad (20)$$

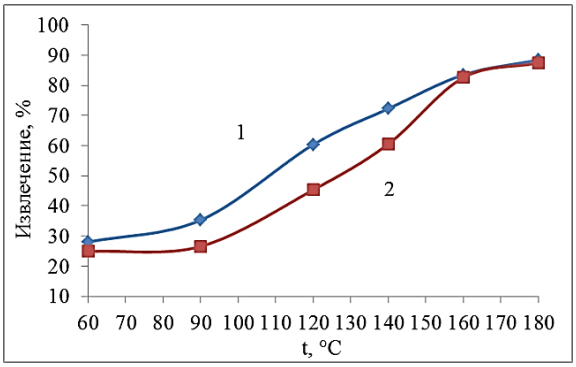

Рисунок 8 – Зависимость извлечения меди (1), цинка (2) от температуры (Ж:Т=6:1, $[H_2SO_4]_0$ = 30 г/дм^3 (H_2SO_4/(Pb+Zn+Cu)= 2,2), τ = 120 мин., $[Fe^{3+}]_0$ = 15 г/дм^3)

При низкой концентрации железа (III) в растворе автоклавного выщелачивания или высоком содержании сульфидов в кеках можно дополнительно подавать кислород в автоклав. В большинстве случаев образование элементной серы (и, следовательно, гранул) удалось предотвратить только при увеличении температуры до 180 °С и давлении кислорода 0,4 МПа, в этих условиях сульфидная сера окисляется до сульфат-ионов.

Суммарное извлечение за атмосферную и автоклавную стадии для всех пылей было на уровне, %: 90 - 98 As; 90 - 94 Cu; 93 - 97 Zn. Согласно данным рентгенофазового анализа, в кеке после автоклавного выщелачивания ПСУМЗ свинец и железо находятся в виде $PbSO_4$, $Pb(Fe_3(SO_4)_2(OH)_6)_2$ и Fe_2O_3. В кеке не обнаружены ферриты, сульфиды меди и цинка, что говорит о полном их вскрытии.

Четвертая глава посвящена исследованиям гидротермального осаждения арсенатов железа. Растворы после обработки штейнов сульфатом меди и атмосферного выщелачивания содержат значительное количество железа и мышьяка (до 6,8 и 16,4 г/дм^3, соответственно). Железо присутствует в этих растворах, в основном в виде сульфата железа (II), а мышьяк - в трехвалентном состоянии. Для очистки растворов требуется их окисление до сульфата железа (III) и мышьяка (V). Актуальны данные о кинетике окисления мышьяка (III) в гидротермальных условиях, для выбора условий очистки растворов, получаемых в схемах переработки штейнов и пылей.

Нами показано, что гидротермальное окисление ионов мышьяка (III) кислородом в кислых средах ($[H_2SO_4]_0$ = 0,1-0,4 М, As (III) = 0,05 М, t = 140-180 °С, Po_2 = 0,2-0,4 МПа, продолжительность 40 мин) не происходит. Введение ионов меди Cu^{2+} в раствор (0,016 – 0,1 М) также не повлияло на эти показатели. Введение в раствор 0,09 М ионов Fe (III) или Fe (II) способствует окислению As (III) до As (V) на 30-60 % (t = 180 °С, Po_2 = 0,2-0,4 МПа). При тех же условиях совместное добавление ионов меди (0,06 М) и железа (0,09 М) привело к возрастанию доли окисления мышьяка (III) до 70-80 %. Добавление в раствор ионов железа (III) без введения кислорода в систему способствует окислению мышьяка (III) на 30 %, при тех же условиях.

Влияние ионов железа (III) на окисление мышьяка может быть связано с образованием в кислой среде промежуточных устойчивых комплексов $FeH_2AsO_4^{2+}$, которые влияют на потенциал окисления мышьяка.

Стандартный электродный потенциал окисления мышьяка φ_0 = 0,56 В, по реакции (21):

$$H_3AsO_3+H_2O=H_3AsO_4+2H^++2e;\ \varphi_0 = 0{,}56\ В \qquad (21)$$

Константа устойчивости комплекса $FeH_2AsO_4^{2+}$ равна $4{,}36*10^{-4}$, распад которого описывается следующей реакцией (22):

$$FeH_2AsO_4^{2+}+H^+ = Fe^{3+}+H_3AsO_4; \qquad (22)$$

Выражая активность $a_{H_3AsO_4}$в форме $a_{H_3AsO_4} = \frac{K_{уст} * a_{H^+} * a_{Fe_2H_2AsO_4^{2+}}}{a_{Fe^{3+}}}$ и подставляя ее в уравнение для расчета потенциала окисления мышьяка (III), получим (при T = 453 K, pH = 0,5):

$$\varphi = 0{,}33 + 0{,}0449 \lg \left(\frac{a_{Fe_2H_2AsO_4^{2+}}}{a_{Fe^{3+}} * a_{H_3AsO_3}}\right) \quad (23)$$

Потенциал окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} не зависит от pH (рисунок 9 б) и описывается следующим уравнением (24) при T = 453 K:

$$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e$$

$$\varphi = 0{,}771 + 0{,}0897 \lg \left(\frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}\right) \quad (24)$$

Согласно проведенному расчету, реакция окисления мышьяка (III) ионами железа (III) имеет суммарный положительный E = 0,44 В, что говорит о протекании реакции (32). Результаты термодинамических расчетов показали, что ионы железа (III) могут окислять мышьяк (III) с образованием промежуточного комплекса $FeH_2AsO_4^{2+}$ в кислых растворах при t = 180 °C, даже без добавления кислорода в систему.

Зависимость доли окисленного мышьяка (III) от продолжительности процесса представлена на рисунке 10 а, б. Экспериментальную энергию активации определяли по тангенсу угла наклона (α) графика в координатах lnU - 1/T; E_a = - R*tgα = -8,314*tgα. Кривые в присутствии ионов меди (II) были обработаны при следующих долях окисления мышьяка (III), %: 20, 30, 40; при отсутствии ионов меди, %: 5, 15. Для получения достоверных значений при каждой температуре опыт повторяли 3 раза, на графике представлены усредненные значения (рисунок 11 а, б). Экспериментальная энергия активации для процесса окисления ионов мышьяка (III) для системы H_3AsO_3 - Fe^{2+} - Cu^{2+} - H_2SO_4 составила 86,3 кДж/моль, для системы H_3AsO_3 - Fe^{2+} - H_2SO_4 – 86,0 кДж/моль.

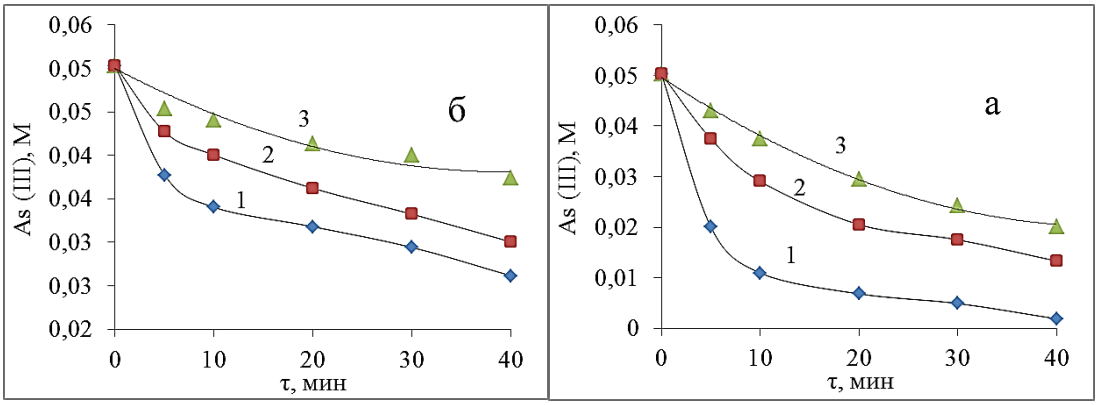

Рисунок 10 – Окисление мышьяка (III) в зависимости от продолжительности; а – исходная концентрация ионов меди (II) в растворе 0,06 M; б – ионы меди (II) отсутствуют. T, K: 1 – 473; 2 – 453; 3 – 433

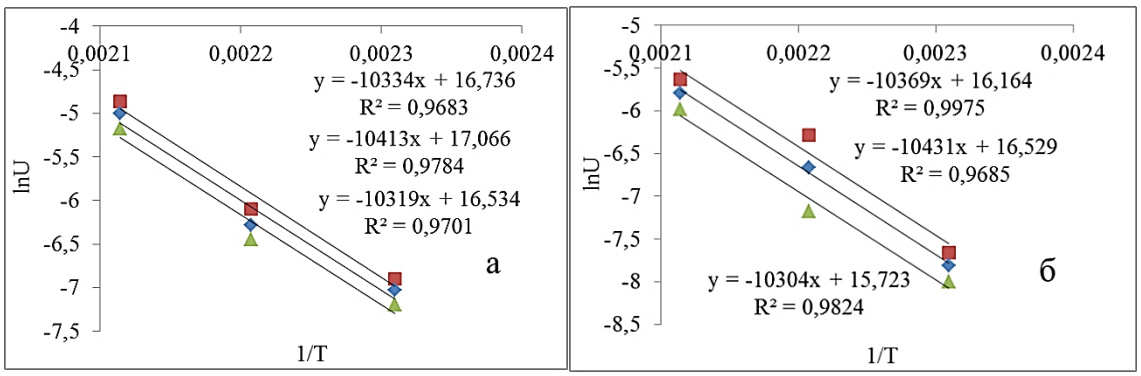

Рисунок 11 – Зависимость натуральных логарифмов скоростей от обратных температур; а – исходная концентрация ионов меди (II) в растворе 0,06 М; б – ионы меди (II) отсутствуют

Нахождение порядков реакции по концентрации ионов железа (II), меди (II), мышьяка (III) и давлению кислорода для систем H_3AsO_3 - Fe^{2+} - Cu^{2+} - H_2SO_4 и H_3AsO_3 - Fe^{2+} - H_2SO_4 проводили, преобразуя $\tau = \tau_0 \left(\frac{C}{C_0}\right)^{\beta}$. Линейная зависимость графиков в координатах «lnτ – ln([C]/[C_0])» позволяет определить экспериментальные порядки реакций как тангенс угла наклона кривой; tgα = -β. Полученные экспериментальные порядки приведены в обобщающих кинетических уравнениях для окисления мышьяка (III) в системах H_3AsO_3 - Fe^{2+} - Cu^{2+} - H_2SO_4 (уравнение 25) и H_3AsO_3 - Fe^{2+} - H_2SO_4 (уравнение 27).

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k_c(As^{3+})^{0,5}\left(P_{O_2}\right)^{1,1}(Cu)^{0,33}(Fe)^{0,26} \quad (25)$$

$$\ln k_c = 28,8 - \frac{10380}{T} \quad (26)$$

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k_c(As^{3+})^{0,5}\left(P_{O_2}\right)^{1,1}(Fe)^{0,54} \quad (27)$$

$$\ln k_c = 27,7 - \frac{10368}{T} \quad (28)$$

Положительное влияние ионов меди на окисление мышьяка (III), возможно, связано с возрастанием окислительной способности кислорода в присутствии ионов переменной валентности (Co^{3+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}), склонных к комплексообразованию или стремящихся приобрести более устойчивое значение валентности. Этим объясняется увеличение скорости окисления мышьяка (III) в присутствии ионов меди (II). Также ионы Cu^{2+} оказывают каталитическое влияние и на окисление ионов Fe^{2+} до ионов Fe^{3+}, которые востребованы для окисления мышьяка (III) (реакция 30). Процесс окисления мышьяка (III) протекает по следующим реакциям:

$$4Fe^{2+} + 4H^+ + O_2 = 4Fe^{3+} + 2H_2O; \quad (29)$$

$$Cu^{2+} + Fe^{2+} = Cu^+ + Fe^{3+} \quad (30)$$

$$2Cu^+ + 1/2O_2 + 2H^+ = 2Cu^{2+} + H_2O \quad (31)$$

$$H_3AsO_3 + 2Fe^{3+} + H_2O = 2Fe^{2+} + H_3AsO_4 + 2H^+ \quad (32)$$

$$H_3AsO_4 + Fe^{3+} = FeH_2AsO_4^{2+} + H^+ \quad (33)$$

Независимость скорости процесса от перемешивания, положительное влияние увеличения концентрации ионов железа с экспериментальным порядком реакции 0,26 - 0,54, повышенные значения E_a (86 кДж/моль), положительная роль внешнего катализатора (ионы меди (II)) – все это позволяет предположить, что окисление мышьяка (III) в системах H_3AsO_3 - Fe^{2+} - Cu^{2+} - H_2SO_4 и H_3AsO_3 - Fe^{2+} - H_2SO_4 протекает в кинетической области.

Эксперименты по гидротермальному осаждению арсенатов железа проводили с использованием растворов после автоклавной обработки штейна РТП растворами сульфата меди и атмосферного выщелачивания, содержащие, г/дм^3: 6,5 - 16,4 As; 3,0 - 20,0 Cu; 7,0 - 120,0 Zn.

Осаждение мышьяка при 200 ºС не меняется при увеличении конечной концентрации кислоты с 10 до 65 г/дм^3 и составляет 93 - 95 % (рисунок 12), это связано с тем, что увеличение температуры способствует уменьшению растворимости арсенатов железа в кислых растворах.

Увеличение начальной концентрации цинка с 20 до 120 г/дм^3 приводит к повышению содержания меди от 1,0 до 2,3 % и цинка от 1,2 до 3,7 % в кеке (рисунок 13). Соосаждение меди с кеком во всех опытах было на уровне 3,7 - 8 %, цинка 3 - 4 %. Увеличение содержания меди и цинка в кеке объясняется их механическим захватом, связанным с ростом зерен при повышении концентрации цинка в растворе. Повышение вязкости раствора и уменьшение диффузии ионов железа (III) и мышьяка (V), при концентрации цинка больше 65 г/дм^3, приводит к их осаждению на поверхности образовавшихся зерен и увеличению размера до 74 - 100 мкм (рисунок 14 а, б).

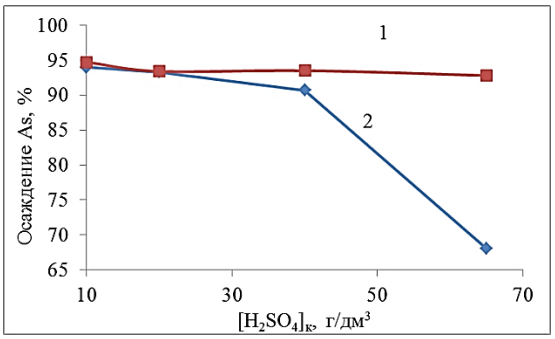

Рисунок 12 – Зависимость осаждения мышьяка от конечной кислотности раствора. Температура, ºС: 1 – 200; 2 – 180

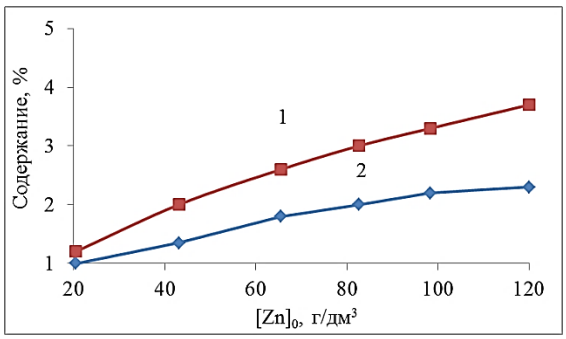

Рисунок 13 – Зависимость содержания меди и цинка в от начальной концентрации цинка в растворе: 1 – Zn; 2 – Cu

Согласно данным рентгенофазового анализа, кеки, полученные после 30 и 60 минут осаждения, являются рентгеноаморфными. Кристаллическая структура формируется через 120 минут осаждения. Мышьяк с железом осаждаются в виде гидроксосульфата арсената железа $[Fe(AsO_4)_{1-x}(SO_4)_x](OH)_x \cdot (1-x)H_2O$, где $0,3<x<0,7$. Опыты по гидротермальному осаждению показали, что при увеличении мольного отношения As:Fe от 0,51 до 1,41 в исходном растворе, состав получаемого кека остается постоянным, и

мольное отношение As:Fe в кеке составляет 0,514 - 0,575. Увеличение температуры с 180 до 200 ºС и концентрации кислоты с 10 до 70 г/дм^3 также не повлияло на мольное отношение As:Fe в кеке. Эти данные отличаются от показателей, представленных в литературе, где при повышении As:Fe с 0,51 до 1 - 1,4 и концентрации кислоты в растворе (t = 180 – 200 ºС, $[Cu]_0 = 0$) мольное отношение As:Fe в кеке увеличивается до 0,9 - 1,0, при этом фазовый состав меняется с $[Fe(AsO_4)_{1-x}(SO_4)_x](OH)_x\cdot(1-x)H_2O$ на $FeAsO_4\cdot 2H_2O$ или $FeAsO_4\cdot 0{,}75H_2O$. Это отличие, возможно, также связано с присутствием в растворах ионов меди, которые могут способствовать образованию $[Fe(AsO_4)_{1-x}(SO_4)_x](OH)_x\cdot(1-x)H_2O$.

Растворы после осаждения имеют следующий состав г/дм^3: 0,3 - 0,7 As; 9,2 - 12,3 Cu; 15,0 - 19,1 Zn; 11,0 - 14,0 Fe. Железо в растворе находится полностью в трехвалентном состоянии. Переработка этого раствора описана в главе 5.

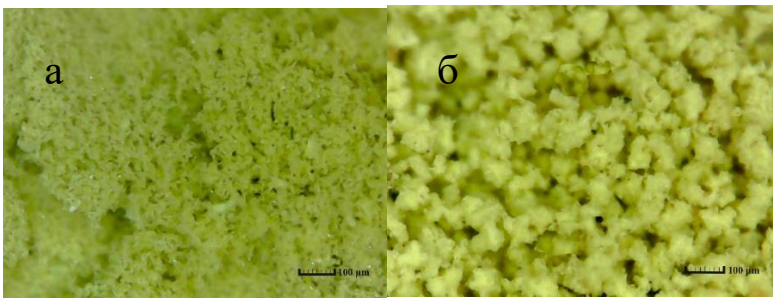

Рисунок 14 – Зависимость размера зерен кеков от начальной концентрации цинка, г/дм^3: 1 – 20, 2 – 70

Приведены исследования растворимости осадков после гидротермального осаждения мышьяка. Определение характеристик токсичности проводили с помощью TCLP (toxicity characteristic leaching procedure). Метод основан на выщелачивании твердого образца при условиях, имитирующих нахождение его на отвалах в атмосферных условиях. Основным показателем, определяющим токсичность образца, является содержание токсичного элемента в растворе после выщелачивания. Опасность твердого образца определяется по справочнику, в котором приведены максимальные концентрации токсичного вещества в растворе. Если аналитические результаты TCLP ниже максимального уровня загрязнения TCLP D-листа, то отходы могут захораниваться как обычные отходы, если они выше этих уровней, то отходы должны утилизироваться как опасные отходы. В процедуре TCLP твердый образец сначала выщелачивают буферным (pH = 4,9 – 5,6) раствором уксусной кислоты/гидроксида натрия с Ж:Т = 1:20 в течение 20 часов. Пороговая концентрация TCLP для мышьяка составляет 5 мг/дм^3. Вымываемость мышьяка и токсичность кеков, согласно TCLP, проверяли на осадках, полученных при различной продолжительности осаждения, постоянными параметрами были: t = 180 ºС; P_{O_2} = 0,2 МПа; $[Cu]_0$ = 6 г/дм^3. Результаты по отмывке представлены в таблице 2.

Осадки, полученные при продолжительности осаждения 30 и 60 мин, являются недостаточно стойкими, так как со временем происходит увеличение

степени перехода мышьяка из осадков в воду. Проверка токсичности, согласно TCLP, показала концентрацию 14,7 мг/дм^3 мышьяка, а значит осадки, полученные в течение 30 и 60 мин осаждения, следует отнести к категории опасных отходов. Осадок, полученный в течение 120 мин осаждения, следует отнести к отходам, не требующим специального захоронения, так как конечная концентрация мышьяка при проведении TCLP составила 0,5 мг/дм^3.

Таблица 2 – Результаты по отмывке

$\tau_{контакта}$, час	As, мг/дм^3	$\tau_{осаждения}$, мин.
23	2,3	30
189	5,6	
333	5,5	
525	6,3	
669	8,2	
41	2,55	60
113	4,9	
183	5,95	
23	0,15	120
189	0,25	
333	0,38	
789	0,59	
933	0,6	

Для оценки старения и отмывки мышьяка из этого осадка, его поместили в дистиллированную воду на 400 дней, контролируя Ж:Т = 6:1. В конечном растворе содержалось 0,52 мг/дм^3 мышьяка, что говорит об устойчивости осадка во времени. Согласно данным рентгенофазового анализа, осадки, полученные в течение 30 - 60 мин осаждения, являются рентгеноаморфными (рисунок 4.15), что объясняет их нестойкость. Осадок, образованный за 120 мин имел кристаллическую структуру $[Fe(AsO_4)_{1-x}(SO_4)_x](OH)_x\cdot(1-x)H_2O$. Гидротермально осажденный скородит имеет большую растворимость мышьяка, чем $[Fe(AsO_4)_{1-x}(SO_4)_x](OH)_x\cdot(1-x)H_2O$, при отмывке скородита за 140 дней при pH = 4, концентрация мышьяка достигла 0,6 мг/дм^3, а по методике TCLP 0,7 - 0,8 мг/дм^3.

Для исключения выветривания кека, удобного хранения и транспортировки предложено сплавлять его с элементной серой. Равномерное сплавление получилось только при массовом отношении серы к кеку ≥ 1. Оценка вымываемости мышьяка при pH = 2,6 и температуре 24 - 26 ºС в течение месяца показала концентрацию 0,2 - 0,3 мг/дм^3 As в конечном растворе, что схоже с вымываемостью мышьяка из сульфидно-арсенидных минералов. Согласно данным рентгенофазового анализа, в ходе сплавления фазовых превращений не произошло, материал является смесью серы S^0 и гидроксосульфата арсената железа $[Fe(AsO_4)_{1-x}(SO_4)_x](OH)_x\cdot(1-x)H_2O$. Серо-арсенатный расплав можно подвергать водной грануляции или отливать в формы, удобные для складирования. Также сплавленный материал можно вводить в бетонные смеси, используемые для закладки горных выработок, включающие техническую серу в качестве одного из компонентов.

В **пятой главе** описывается автоклавное разделение меди и цинка из растворов. Растворы автоклавного вскрытия кеков после атмосферного выщелачивания пылей и гидротермального осаждения мышьяка содержат, г/дм^3: 3,0 - 13,4 Cu; 7,0 - 15,1 Zn; 11,0 - 20,0 Fe; 12,0 - 68,0 H_2SO_4. Выделение меди проводили методом гидротермального осаждения на сульфидах. Лучшим осадителем меди является халькопирит. Использовали пробу халькопиритного концентрата (Гайский ГОК) следующего состава, %: 15,2 Cu; 2,0 Zn; 0,11 Pb;

30,9 Fe; 35,2 S. Зависимость осаждения меди от температуры и расхода концентрата представлена на рисунке 15.

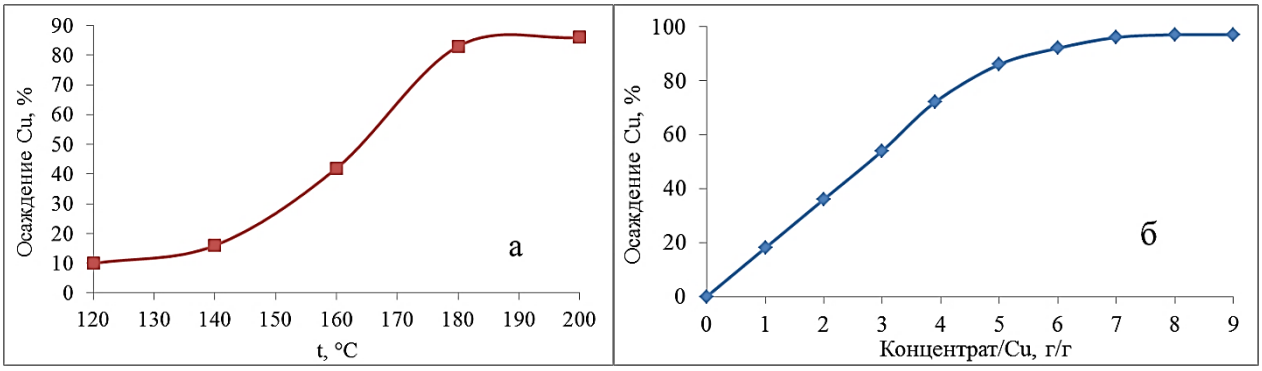

Рисунок 15 – Зависимость осаждения меди от температуры (а) и расхода концентрата (б)

Осаждение меди 96 - 97 % достигается при расходе концентрат/Cu = 7 – 8 г/г (Cu^{2+}:$CuFeS_2$ = 0,95 - 0,82) и температуре 180 ºС. Цинк извлекался из концентрата на 35 - 50 %. Увеличение концентрации мышьяка до 13 г/дм^3 приводит к его соосаждению с концентратом на 56 - 62 %, что, возможно, связано с образованием и осаждением арсенатов и арсенитов железа. Увеличение начальной концентрации кислоты с 20 до 75 г/дм^3 и цинка с 15 - 108 г/дм^3 не повлияло на осаждение меди и извлечение цинка из концентрата. Полученный раствор содержал, г/дм^3: 0,44 Cu; 15,7 Zn; 25,84 Fe. Ионы железа (III) полностью восстанавливаются до ионов железа (II). Восстановление сульфата железа (III) и осаждение меди происходит по следующим реакциям:

$2CuFeS_2+CuSO_4+Fe_2(SO_4)_3 = 4FeSO_4+3CuS+S^0$;
(ΔG_{180} = -170,8 кДж/моль) (34)
$3CuSO_4+4S^0+4H_2O=3CuS+4H_2SO_4$; ($\Delta G_{180}$ = -102,7 кДж/моль) (35)

Сера, полученная по реакции (28), взаимодействует с сульфатом меди, образуя ковеллин. Прохождение данных реакций подтверждает полное восстановление присутствующих в растворе ионов железа (III) до ионов железа (II) и мольный расход Cu^{2+}:$CuFeS_2$ = 0,95 - 0,82. Согласно данным рентгенофазового анализа, медь присутствует в виде сульфидов $CuFeS_2$, Cu_5FeS_4, CuS, железо в основном в виде FeS_2. В ходе гидротермального осаждения меди происходит фазовое превращение халькопирита и борнита до ковеллина. Гидротермальным осаждением меди удалось повысить марку концентрата с КМ7 до КМ2.

В **шестой главе** изложены результаты укрупненных испытаний по предложенной схеме переработке тонких пылей ПВ АО «СУМЗ» (рисунок 16). Проведенные лабораторные исследования по переработке штейнов и пылей показали, что наиболее предпочтительна технология прямой гидрометаллургической переработки пыли. Эта технология позволяет извлекать 86 - 91 % меди, 86 - 92 % цинка в раствор для получения цинкового купороса,

мышьяк в ферри-арсенатный кек на 90 % и свинец в кек автоклавного выщелачивания на 98 %. Поэтому укрупненные испытания проводили по технологии прямой гидрометаллургической переработки на примере тонких пылей ПВ АО «СУМЗ». Химический состав пылей, %: 8,62 Cu, 10,27 Fe, 15,9 Zn, 6,62 As, 16,8 Pb, 1,7 Cd, 0,52 Sb.

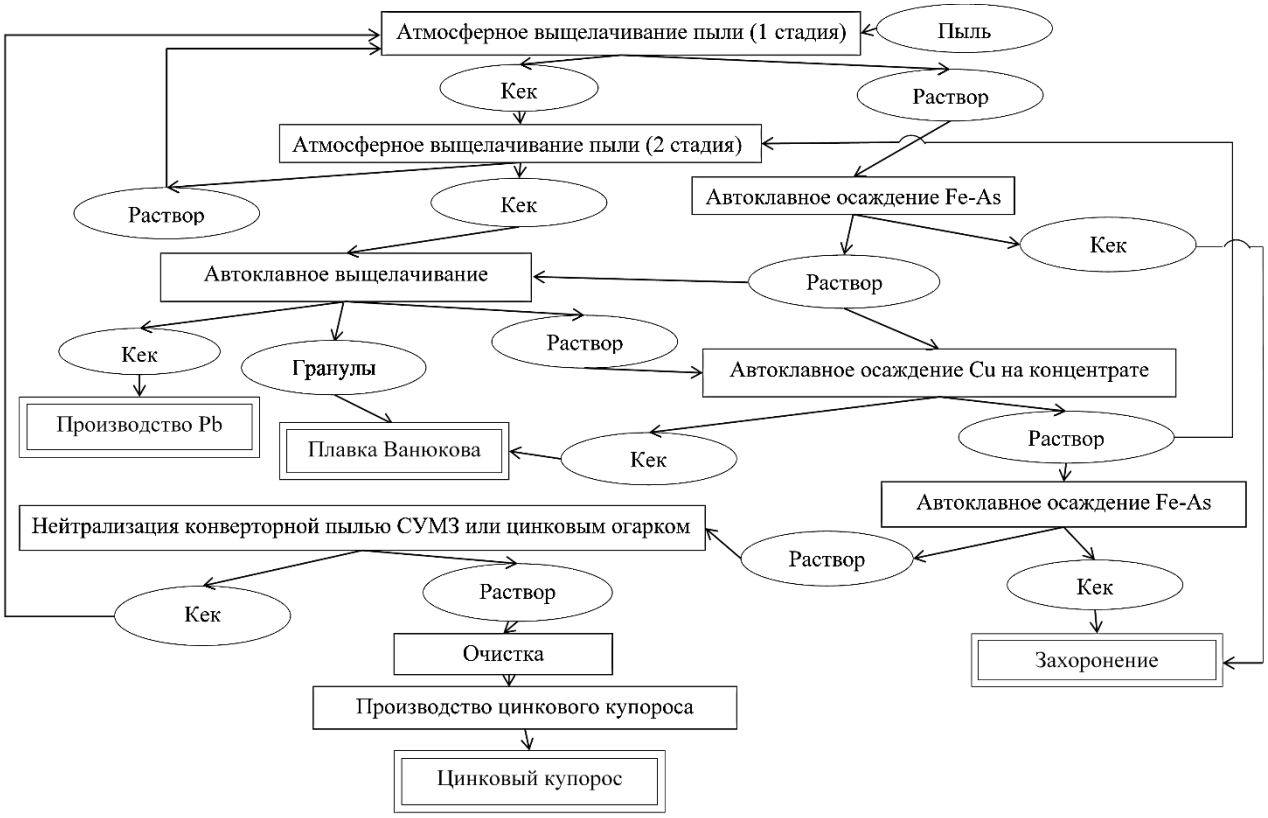

Рисунок 15 – Принципиальная технологическая схема переработки тонких пылей

Укрупненные испытания проводили для 4 основных стадий: атмосферное выщелачивание; автоклавное осаждение ферри-арсената; автоклавное выщелачивание кека после атмосферного выщелачивания и автоклавное осаждение меди на концентрате.

Атмосферное выщелачивание тонких пылей ПВ АО «СУМЗ» вели при следующих условиях: Ж:Т=6:1, H_2SO_4/(Pb+Zn+Cu) = 1,05, τ = 30 мин, t = 60 °С. После выщелачивания получили фильтрат, г/дм^3: 5,8 Fe; 12,4 Cu; 36,2 Zn; 48,0 H_2SO_4; 23,6 As; 3,62 Cd. Его отправляли на гидротермальное осаждение ферри-арсенатного кека при следующих условиях: t = 200 °С; Po_2 = 0,2 МПа; As:Fe = 0,33; τ = 120 мин. Для осаждения в автоклав дополнительно загружали железный купорос. Состав кека, %: 15,3 As, 26,7 Fe, 6,3 S, 1,32 Cu, 0,67 Zn; 0,03 Cd.

Часть полученного раствора (г/дм^3: 15,3 Fe; 12,5 Cu; 36,2 Zn; 65,0 H_2SO_4; 1,4 As; 3,7 Cd) отправляли на окислительное автоклавное выщелачивание кека (%: 0,77 As; 8,5 Cu; 10,0 Zn; 22,4 Pb; 18,9 Fe; 0,57 Cd; 0,72 Sb) после атмосферного выщелачивания. Процесс вели при следующих условиях: t = 160 °С, Ж:Т = 6:1, Po_2 = 0,2 МПа, $[H_2SO_4]_0$ = 130 г/дм^3

(H_2SO_4/(Pb+Zn+Cu) = 2,2, τ = 120 мин. Получили кек состава, %: 0,5 As; 0,6 Cu; 1,9 Zn; 48,2 Pb; 8,1 Fe; 0,1 Cd; 1,4 Sb; его можно отправлять на свинцовые заводы. В ходе выщелачивания могут образовываться серосульфидные гранулы, выход которых равен 2,5 - 3,5 %, состав, %: 1,1 As, 14,4 Cu, 7,8 Fe, 5,2 Zn; их рекомендуется отправлять на плавку в ПВ.

Оставшуюся часть раствора после гидротермального осаждения ферри-арсенатов и раствор (г/дм^3: 33,0 Fe; 21,4 Cu; 41,2 Zn; 65,0 H_2SO_4; 5,6 As; 4,3 Cd) после окислительного автоклавного выщелачивания кека отправляют на гидротермальное осаждение меди при следующих условиях: t = 180 °C, концентрат/Cu = 8 г/г (Cu:$CuFeS_2$ = 0,82), τ = 120 мин. Полученный кек отправляют на плавку в ПВ, его состав, %: 0,4 As; 29,2 Cu; 0,2 Zn; 22,5 Fe; 0,8 Pb; 0,02 Cd; 0,07 Sb. Раствор возвращают на выщелачивание пылей, он содержит, г/дм^3: 35,2 Fe; 0,1 Cu; 48,7 Zn; 58,5 H_2SO_4; 6,17 As; 5,1 Cd.

Согласно предложенной схеме, раствор циркулирует пока концентрация цинка не достигнет 70 - 80 г/дм^3, затем этот раствор после очистки от меди отправляют на осаждение железа (t = 200 °C, Po_2 = 0,2 МПа, τ = 120 мин) и далее на нейтрализацию конверторной пылью АО «СУМЗ», состав которой, %: 0,5 - 1,1 As; 1,0 - 1,5 Fe; 0,5 - 1,1 Cu; 22,0 - 25,8 Zn; 22,0 - 24,7 Pb. Процесс ведут при следующих условиях: t = 60 °C, $pH_{кон.}$ = 3 - 3,5. Полученный кек содержит, %: 2,2 As; 14,3 Fe; 0,5 Cu; 4,8 Zn, его можно направлять на первую стадию атмосферного выщелачивания. Состав полученного раствора следующий, г/дм^3: 0,002 As; 0,02 Fe, 1,2 Cu, 140 Zn; после очистки он пригоден для получения цинкового купороса.

В ходе укрупненных испытаний сквозное извлечение цинка и кадмия из пыли в железо-цинковый раствор составило 96 и 99 %, соответственно, меди в халькопиритовый концентрат 95 %, свинца и сурьмы в свинцовый кек 98 и 85 %, соответственно; мышьяк удалили из пыли в ферри-арсенатный кек на 90 %. Полученные данные сходятся с результатами лабораторных исследований.

При уровне капитальных затрат на реализацию проекта 1 536 млн. руб. срок окупаемости составит 6,5 года.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе получены следующие основные научные и практические результаты:

1. Прямое окислительное сернокислотное автоклавное выщелачивание промпродуктов, содержащих наряду с мышьяком железо, приводит к образованию арсенатов железа, которые могут вызывать внутридиффузионные торможения на поверхности сульфидов.

2. Рекомендованы следующие параметры автоклавного выщелачивания штейнов растворами сульфата меди: мольный расход меди Cu/(Zn+Fe+0,5*Pb+As) = 1; $[H_2SO_4]_0$ = 6 г/дм^3; продолжительность = 30 мин; t = 180 °С; Ж:Т = 6:1. При этом в раствор извлекается до 90 % железа, 86 % мышьяка и 90 % цинка.

3. Переработка штейнов по схеме «автоклавное выщелачивание растворами сульфата меди - автоклавное окислительное выщелачивание» позволяет перерабатывать штейны с высоким содержанием железа (23 %) с извлечением 99 % меди в раствор и 99 % свинца в кек.

4. При атмосферном сернокислотном выщелачивании тонких пылей растворяются сульфаты, оксиды меди и цинка, свинец полностью переходит в сульфатную форму, происходит растворение оксида мышьяка (III). Оптимальными параметрами являются: мольный расход кислоты H_2SO_4/(Pb+Zn+Cu) = 1,05; Ж:Т = 6-12:1; t = 60 °С. В раствор извлекали до 95 % мышьяка, 58 % меди, 82 % цинка и 95 % кадмия. Сульфиды, ферриты меди и цинка полностью остаются в кеке.

5. При автоклавном выщелачивании кеков после атмосферного выщелачивания тонких пылей происходит полное вскрытие сульфидов, ферритов меди и цинка (t = 160 °С; (H_2SO_4/(Pb+Zn+Cu) = 2,2, P_{O_2} = 0,2 МПа). Присутствие серо-сульфидных гранул в кеках объясняется окислением сульфидов меди ионами железа (III), что подтверждается увеличением концентрации ионов железа (II) в растворе.

6. Получены обобщающие кинетические уравнения для скорости окисления мышьяка (III) в системах H_3AsO_3 - Fe^{2+} - Cu^{2+} - H_2SO_4 и H_3AsO_3 - Fe^{2+} - H_2SO_4. Экспериментальные порядки реакции по концентрациям мышьяка, железа для системы H_3AsO_3 - Fe^{2+} - Cu^{2+} - H_2SO_4 были 0,5, 0,26, соответственно, для системы H_3AsO_3 - Fe^{2+} - H_2SO_4 составили 0,5, 0,54. Экспериментальные порядки реакции равны 1,1 по кислороду и 0,33 по начальной концентрации меди в растворе.

7. Независимость скорости процесса от перемешивания, положительное влияние увеличения концентрации ионов железа с экспериментальным порядком реакции 0,26 - 0,54, повышенные значения E_a (86 кДж/моль), положительная роль внешнего катализатора (ионы меди (II)) - все это позволяет считать, что окисление мышьяка (III) в системах H_3AsO_3 - Fe^{2+} - Cu^{2+} - H_2SO_4 и H_3AsO_3 - Fe^{2+} - H_2SO_4 протекает в кинетической области.

8. Показано положительное влияние ионов меди на окисление мышьяка (III), которое связано с возрастанием окислительной способности

кислорода в присутствии ионов переменной валентности, склонных к комплексообразованию или стремящихся приобрести более устойчивое значение валентности. Этим объясняется увеличение скорости окисления мышьяка (III) в присутствии ионов меди (II). Также ионы Cu^{2+} оказывают каталитическое влияние на окисление ионов Fe^{2+} до ионов Fe^{3+}, которые необходимы для окисления мышьяка (III).

9. Кеки, полученные после 30 и 60 минут осаждения, являются рентгеноаморфными. Кристаллическая структура формируется через 120 минут осаждения. Мышьяк с железом осаждаются в виде гидроксосульфата арсената железа $[Fe(AsO_4)_{1-x}(SO_4)_x](OH)_x \cdot (1-x)H_2O$.

10. Сплавление ферро-арсенатного кека с элементной серой (t = 130 ºС, массовое отношение серы к кеку ≥ 1, τ = 30 мин) позволило снизить вымывание мышьяка до концентрации 0,2 - 0,3 мг/дм^3.

11. Гидротермальное осаждение на халькопирите позволяет селективно извлекать медь из раствора на 95 - 98 % (t = 180 ºС, концентрат/Cu = 7 - 8 г/г ($Cu:CuFeS_2$ = 0,95 – 0,82), τ = 120 мин), при этом марку концентрата удалось повысить с КМ7 до КМ2.

12. Технология прямой гидрометаллургической переработки тонких пылей наиболее предпочтительна, так как позволяет извлекать помимо 86 - 95 % меди дополнительно 86 - 96 % цинка в цинковый купорос, кадмия 98 % в раствор после нейтрализации. Мышьяк на 90 % переходит в ферри-арсенатный кек, свинец, сурьма в кек автоклавного выщелачивания на 98 и 85 %, соответственно. Простой срок окупаемости затрат по переработке тонкой пыли АО «СУМЗ» составит 6,5 года.

Перспективы дальнейшей разработки темы исследования

1. Дальнейшую работу по тематике диссертации возможно продолжить в следующих направлениях:

2. Исследование вымываемости мышьяка из ферри-арсенатных кеков при закладке горных выработок.

3. Изучение механизма влияния ионов меди на образование и структуру получаемых осадков арсенатов железа.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:

1. Каримов К. А. Автоклавное выщелачивание штейнов от плавки полупродуктов металлургического производства / В. И. Неустроев, К. А. Каримов, С. С. Набойченко, А. В. Матвеев, Г. В. Скопов // Цветные металлы. - 2013. - № 8. - С. 75–78 (0,4 п.л. / 0,3 п.л.).

2. Каримов К. А. Выщелачивание медных мышьяксодержащих штейнов / В. И. Неустроев, К. А. Каримов, С. С. Набойченко, А. А. Ковязин // Металлург. - 2015. - № 2. - С. 72–74 (0,25 п.л. / 0,15 п.л.).

3. Каримов К. А. Выщелачивание медных мышьяксодержащих штейнов / К. А. Каримов, В. И. Неустроев, С. С. Набойченко // Цветные металлы. - 2015. - № 4. - С. 19–22 (0,43 п.л. / 0,3 п.л.).

4. Каримов К. А. Автоклавное выщелачивание медных мышьяксодержащих штейнов растворами сульфата меди / К. А. Каримов, В. И. Неустроев, С. С. Набойченко // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. - 2015. - № 6. - С. 4–10 (0,38 п.л. / 0,25 п.л.).

5. Каримов К. А. Сернокислотное выщелачивание пылей медеплавильного производства с высоким содержанием мышьяка / К. А. Каримов, С. С. Набойченко // Металлург. - 2016. - № 4. - С. 99-102 (0,29 п.л. / 0,15 п.л.).

Другие публикации:

6. Каримов К. А. Автоклавное выщелачивание штейнов плавки полупродуктов медеплавильного производства / В. И. Неустроев, К. А. Каримов // Инновации в материаловедении и металлургии : материалы III Междунар. интерактив. науч.-практ. конф. - Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2013. - С. 28-30 (0,14 п.л. / 0,9 п.л.).

7. Каримов К. А. Автоклавное выщелачивание мышьяксодержащих медных штейнов / К. А. Каримов, В. И. Неустроев // Ресурсосберегающие технологии в обогащении руд и металлургии цветных металлов : материалы Междунар. конф. - Алматы – Караганда: ТОО «Арко», 2015. - С. 109-112 (0,17 п.л. / 0,9 п.л.).

8. Каримов К. А. Выщелачивание пылей медеплавильного производства с высоким содержанием мышьяка / К. А. Каримов, С.С. Набойченко // Ресурсосбережение и охрана окружающей среды при обогащении и переработке минерального сырья». Плаксинские чтения – 2016: Материалы международной конференции. - Санкт-Петербург, 2016. - С. 321-322 (0,12 п.л. / 0,7 п.л.).