

УДК 669.053.4

DOI: 10.15372/ChUR20170405

## К вопросу о переработке гидроксидных мышьяксо­дер­жащих шламов ме­де­ра­фи­ни­ро­воч­ных про­из­водств

В. В. ЕГОРОВ, О. Ю. МАКОВСКАЯ, Ю. А. НАПОЛЬСКИХ

*Уральский федеральный университет им. Б. Н. Ельцина,  
Екатеринбург, Россия**E-mail: yegorov\_87@mail.ru*

(Поступила 30.01.17)

### Аннотация

Рассмотрены варианты извлечения цветных металлов из многокомпонентного гидроксидного сырья, содержащего в значительных количествах мышьяк. В качестве реагентов-растворителей изучены растворы серной кислоты, солей аммония, ОЭДФ, ЭДТА, тартратов щелочных металлов. Проведен рентгенофазовый анализ гидроксидных мышьяксо­дер­жащих шламов ме­де­ра­фи­ни­ро­воч­ных про­из­водств. Об­на­ру­же­ны сле­ду­ю­щие со­еди­не­ния:  $(\text{CaSO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ . Также установлено присутствие мышьяка (III) в виде метаарсенита кальция  $\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2$ . Приведены значения логарифмов констант устойчивости комплексов меди, никеля и кальция с соответствующими лигандами. Согласно экспериментальным данным, использование веществ, обеспечивающих извлечение меди и никеля в виде комплексных соединений при сохранении  $\text{pH} > 5$  позволяет практически полностью исключить растворение мышьяка. Экспериментально доказано, что аммиачное выщелачивание и выщелачивание в растворах солей ЭДТА обеспечивает извлечение меди и никеля из шламов и не сопровождается загрязнением фильтрата мышьяком. Использование ЭДТА и ее солей также упрощает выбор технологии и оборудования для дальнейшей переработки растворов.

Полученные данные позволяют сделать вывод о перспективности применения растворов ЭДТА при выщелачивании шламов нейтрализации промышленных растворов.

**Ключевые слова:** гидроксидный шлам, метаарсенит кальция, комплексообразователь, выщелачивание, ЭДТА

### ВВЕДЕНИЕ

Ежегодно на предприятиях цветной металлургии образуется большое количество твердых отходов производства, содержащих ценные компоненты, но высокотоксичных для окружающей среды. Одни из таких отходов – шламы, полученные нейтрализацией некондиционных технологических растворов. Так, в ме­де­ра­фи­ни­ро­воч­ном про­из­водстве часть кислых продуктивных растворов, содержащих как ценные компоненты, так и накопленные при обороте в технологической схеме примеси, выводят и подвергают нейтрализации известковым молоком. В результате, после от-

деления очищенной сточной воды, образуется шла­м, со­сто­я­щий в ос­нов­ном из гидроксидов цветных металлов, гипса и соединений мышьяка. Типичный состав шлама, полученного при нейтрализации отработанного электролита, %:  $(\text{CaSO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  50–85,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  5–15,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  5–10,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  0.5–2,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  1–5,  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  0–4,  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_3)_2$  1–6.5,  $\text{SiO}_2$  0.5–3.5.

Содержание меди в шламах достигает 10 %, никеля 9 %, мышьяка 0.5–3 %. Таким образом, шла­м пред­став­ля­ет­ся пер­спек­тив­ным техно­ген­ным сырьем. В Уральском регионе накоплены значительные объемы гидроксидных шламов, что определяет актуальность проблемы их утилизации не только с целью извле-

чения цветных металлов, но и в свете уменьшения экологической опасности производства. Однако сложный химический состав требует поиска рациональной схемы переработки. При решении поставленной задачи следует учитывать доступность и возможность регенерации реагентов и простоту аппаратного оформления для обеспечения рентабельности переработки, а также возможность сокращения объемов высокотоксичных мышьяксодержащих отходов и извлечения ценных компонентов в качественный и востребованный продукт.

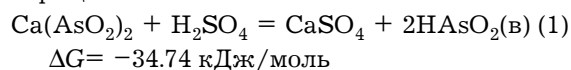
Использование пирометаллургических методов переработки подобного сырья требует больших затрат энергии и не обеспечивает селективности извлечения элементов. Кроме того, при использовании пирометаллургических процессов образуются высокотоксичные пыль и газы, также требующие утилизации.

Сепаративные методы обогащения малопригодны, так как не позволяют добиться нужной селективности и степени извлечения металлов общепринятыми способами. Это связано с фазовым составом и особенностями формирования соединений при образовании шлама. Применение методов механоактивации сырья экономически нецелесообразно.

Использование приемов гидрометаллургии обеспечивает селективное выделение ценных компонентов в виде товарных продуктов и выведение мышьяка в виде малорастворимого соединения.

Основной задачей при переработке твердого поликомпонентного сырья методами гидрохимии является селективное извлечение ценных компонентов в раствор, пригодный для дальнейшей переработки. Растворение гидроксидов металлов не представляет технологической сложности и может быть осуществлено обработкой шлама растворами кислот, что обеспечивает высокую степень извлечения металлов. В ряде работ в качестве растворителя рекомендован раствор серной кислоты [1, 2]. В результате, используя доступный и недорогой реагент, металлы удается достаточно полно перевести в сернокислые растворы, которые могут быть переработаны в традиционных технологических схемах производства меди и никеля. Однако в условиях кислого выщелачивания в значительной степени происходит растворение мышьяка, что накла-

дывает ограничения на введение получаемых растворов в производственный цикл. Выщелачивание мышьяка в кислых областях значений pH обусловлено образованием мышьяковистой кислоты. Термодинамическая возможность растворения арсенита кальция показана на примере взаимодействия его с раствором серной кислоты. Рассчитанное изменение энергии Гиббса данной реакции имеет отрицательное значение:



Таким образом, при выборе растворителя необходимо исключать возможность загрязнения продуктивного раствора мышьяком. Наиболее перспективным способом селективного выщелачивания представляется перевод цветных металлов в раствор в виде комплексных соединений.

Цель работы – повышение сквозного извлечения цветных металлов на предприятиях медерафинировочного производства за счет переработки шлама, образующегося при нейтрализации технологических растворов известковым молоком. Решение поставленной задачи также позволит сократить объем токсичных мышьяксодержащих отходов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Материалы

Исходя из анализа литературных данных и соображений рентабельности потенциальной схемы переработки выбраны следующие комплексообразующие реагенты: динатриевая соль этилендиамина тетрауксусной кислоты (ЭДТА), оксиэтилендифосфоновая кислота (ОЭДФ), аммиак и тартрат натрия-калия. Перечисленные вещества обеспечивают растворение как меди, так и никеля. Основным критерием эффективности реагентов следует считать высокое извлечение в раствор цветных металлов и, одновременно, слабое растворение соединений мышьяка.

**Трилон Б.** Комплексные соединения ЭДТА с катионами переходных металлов изучены достаточно хорошо [3]. Двухзарядные катионы 3d-металлов образуют с ЭДТА устойчивые растворимые комплексонаты состава  $\text{ML}^{2-}$ .

Максимальную устойчивость среди них демонстрирует комплекс меди ( $\log_{10} \beta(\text{CuL}^{2-}) = 18.8$ ), а устойчивость остальных уменьшается в следующем порядке:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} \gg \text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{3+} > \text{Cr}^{3+} > \text{V}^{3+}$  ( $\log_{10} \beta(\text{VL}^{2-}) = 12.7$ ).

**ОЭДФ.** Существенный интерес представляют алкилдифосфоновые кислоты, проявляющие высокую специфичность взаимодействия с рядом катионов. Важным представителем этих кислот является ОЭДФ, содержащая две фосфоновые группы, способные к комплексообразованию в сильноокислой среде, и оксиэтильную группу. Процессы комплексообразования начинаются в кислой области (рН 1.0–2.5); при рН > 12.5 комплексные соединения разрушаются [4].

**Аммиак.** Благодаря своим электронодонорным свойствам, молекулы аммиака могут входить в качестве лиганда в комплексные соединения. Так, введение избытка аммиака в растворы солей *d*-металлов приводит к образованию их аминокомплексов [5]. В соответствии с расчетами долевого распределения ионных форм [6] преобладающими следует считать ионы  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  и  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ .

ТАБЛИЦА 1

Константы устойчивости комплексов меди, никеля и кальция

Лиганды	Форма	Cu(II)	Ni(II)	Ca
Аммиак	$[\text{Me}(\text{NH}_3)]^{2+}$	3.99	2.67	-0.2
	$[\text{Me}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	7.33	4.79	-0.8
	$[\text{Me}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$	10.06	6.4	-
	$[\text{Me}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	12.03	7.47	-
	$[\text{Me}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$	11.43	8.1	-
	$[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	8.9	8.01	-
ЭДТА	$\text{Me}(\text{edta})^{2-}$	18.8	18.62	10.7
	$\text{Me}(\text{Hedta})^-$	11.54	11.56	3.51
ОЭДФ	$[\text{Me}_1(\text{oedph})_1]^{2-}$	12.5	9.2	-
	$[\text{Me}_1(\text{H}_1\text{oedph})_1]^-$	6.3	5.1	6.04
	$[\text{Me}_2(\text{oedph})_1]$	16.9	12.2	15.59
	$[\text{Me}_2(\text{H}_1\text{oedph})_1]^+$	9.6	7.7	-
Тартрат	$[\text{Me}(\text{tart})]$	3.00	-	2.98
	$[\text{Me}(\text{tart})_2]^{2-}$	5.11	5.42	9.01
	$[\text{Me}(\text{tart})_3]^{4-}$	5.76	-	-
	$[\text{Me}(\text{tart})_4]^{6-}$	6.20	-	-

Примечание. Прочерк – нет данных.

**Сегнетова соль** содержит две гидроксильные группы и в щелочном растворе способна образовывать комплексное соединение с гидроксидом меди (II), подобно многоатомным спиртам [5]. При этом тартрат меди способен растворяться в присутствии избытка ионов щелочных металлов. Данный реагент представляет интерес с учетом распространенности тартратных растворов в гальванических производствах [12].

В табл. 1 приведены константы устойчивости некоторых комплексов меди, никеля и кальция [6, 7].

**Методы**

В качестве объекта исследований использован шлам нейтрализации отработанного электролита цеха рафинирования меди (рис. 1). С помощью рентгенофазового анализа объекта исследований идентифицированы следующие соединения:  $(\text{CaSO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ . На основании дифрактограммы не удалось достоверно определить, в каком соединении находится мышьяк. Исходя из данных о составе исходного раствора и условиях его нейтрализации, термодинамически устойчивой формой является метаарсенит кальция  $(\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2)$ . Определение последнего на полученной дифрактограмме может быть затруднено из-за близости значений межплоскостных расстояний с уже установленными веществами, присутствующими в большем количестве.

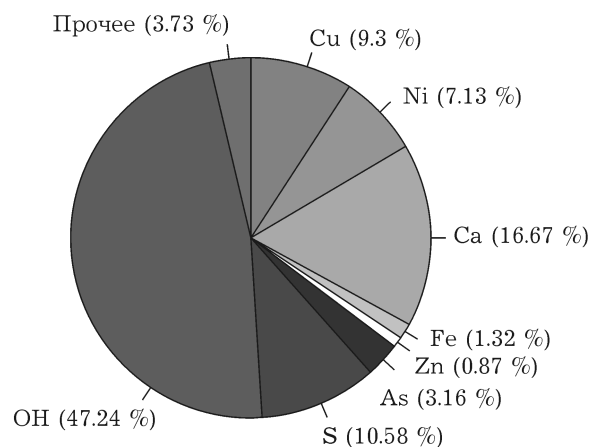


Рис. 1. Химический состав шлама.

ТАБЛИЦА 2

Рациональный состав гидратного шлама, %

Соединения	Cu	Ni	Ca	Fe	Zn	As	S	O	H	Прочее	Сумма
$(\text{CaSO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			13.23				10.58	31.75	1.32		56.88
$\text{Ca}(\text{OH})_2$			0.91					0.72	0.05		1.68
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	9.30							4.65	0.29		14.24
$\text{Ni}(\text{OH})_2$		7.13						3.86	0.24		11.23
$\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2$			2.53			3.16		2.70			8.39
$\text{Fe}(\text{OH})_3$				1.32				1.13	0.07		2.52
$\text{Zn}(\text{OH})_2$					0.87			0.43	0.03		1.33
Прочее										3.73	3.73
Сумма	9.30	7.13	16.67	1.32	0.87	3.16	10.58	45.24	2	3.73	100

В табл. 2 приведен рациональный состав гидратного шлама.

Все реагенты, использованные для приготовления растворов выщелачивания, имели квалификацию “х. ч.” или выше.

Концентрацию растворителя подбирали так, чтобы создать условия для образования наиболее устойчивых форм комплексов металлов [6]. Выщелачивание проводили при Ж/Т = 1 : 5, времени контакта 1 ч при температуре 25 °С и механическом перемешивании. Условия выщелачивания приведены в табл. 3.

Содержание меди и никеля в исходном материале определяли путем полного растворения навески воздушно-сухого шлама в концентрированной азотной кислоте (“х. ч.”) и последующего анализа раствора методом ААС. Продукты выщелачивания также подвергали химическому анализу. Усредненное содержание меди составило 8.5 мас. %, никеля – 8 мас. %.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты выщелачивания шлама приведены на рис. 2. Как и следовало ожидать, мак-

симальное извлечение меди, никеля и мышьяка достигнуто при сернокислотном выщелачивании. Результаты анализа растворов на мышьяк методом ААС подтверждают модель растворения, построенную на основании термодинамических расчетов.

Высокое извлечение меди и никеля в раствор получено при выщелачивании шлама раствором ОЭДФ. Вместе с тем наблюдается интенсивное растворение мышьяка, что затрудняет дальнейшую переработку раствора. При выщелачивании в растворах ЭДТА, тартратов и солей аммония степень извлечения цветных металлов несколько меньше. При этом переход мышьяка в раствор в случае выщелачивания аммиаком и ЭДТА существенно лимитирован. Таким образом, указанные растворители представляют наибольший интерес для дальнейших исследований. Тартрат, рассматриваемый в работе как удобный реагент для получения востребованных в гальванических производствах растворов, не обеспечил высокой степени извлечения цветных металлов и селективности выщелачивания цветных металлов в присутствии арсенитов.

ТАБЛИЦА 3

Условия выщелачивания

Условия	Растворитель				
	$\text{H}_2\text{SO}_4$	ОЭДФ	Трилон Б/ $\text{H}_2\text{edta}^{2-}$	$\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4^+$	Тартрат
Концентрация, моль/дм <sup>3</sup>	0.25	0.5	0.25	1	2
pH	0.3*	0.72	3.5[8]	9–9.5	6.3

\* Расчетное значение.

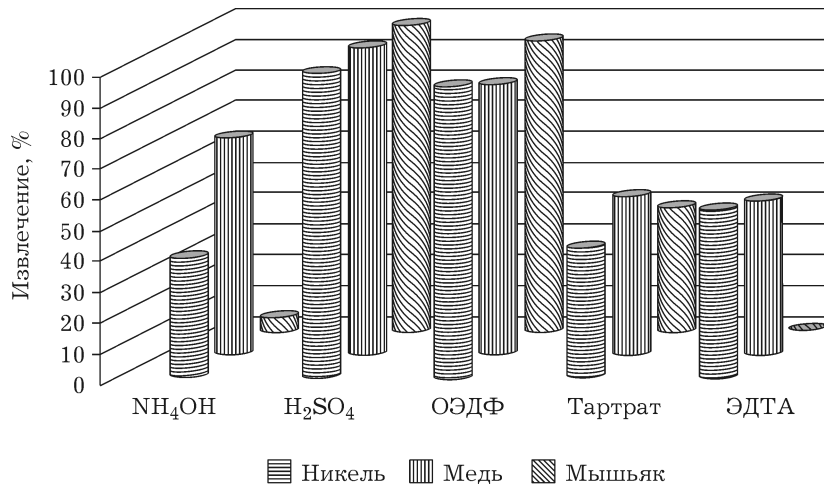


Рис. 2. Результаты выщелачивания шлама в растворах комплексообразователей и серной кислоте.

	NH <sub>4</sub> OH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	OЭДФ	Тартрат	ЭДТА
Никель	38.54	99.48	94.51	41.87	54.55
Медь	70.35	99.76	87.73	51.07	49.71
Мышьяк	4.27	99.64	94.51	39.70	0.04

С точки зрения расхода реагентов в технологической цепочке более перспективно применять ЭДТА, которая предполагает простую технику регенерации [9] комплексообразователя с получением удобных для дальнейшей переработки растворов цветных металлов. Однако процесс нуждается в оптимизации в плане повышения степени извлечения ценных компонентов.

Извлекать металлы из аммиачных растворов можно несколькими методами: ионным обменом, осаждением в виде труднорастворимых соединений, отгонкой аммиака, электролизом [10–13]. Наиболее перспективно электролитическое извлечение, однако этот способ требует применения герметизированных электролизеров и отличается повышенным расходом электроэнергии.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

В работе исследован ряд комплексообразующих реагентов, обеспечивающих перевод ценных компонентов шлама в раствор. Выщелачивание шлама в растворах комплексообразователей при pH >5 позволяет практически полностью исключить перевод мышьяка в раствор.

Растворы солей ЭДТА и аммония позволяют извлекать из шлама цветные металлы,

не загрязняя раствор мышьяком. В описанных условиях степень извлечения никеля и меди достигает 38.5 и 70.3 % соответственно, а в случае применения ЭДТА – 54.5 и 49.7 % соответственно.

Однако аммиачные растворы имеют ряд недостатков: 1) невозможность достижения высоких концентраций металлов при условии сохранения высокой степени извлечения; 2) необходимость использования специального герметизированного оборудования, что осложняет их переработку и регенерацию реагента.

Наиболее перспективным, учитывая селективность и степень извлечения ценных компонентов, представляется выщелачивание в растворе ЭДТА и ее солей.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

- 1 Селиванов О. Г., Ширкин Л. А., Ильина М. Е., Васильев А. Н. // *Фундаментальные исследования*: 2015. № 7, Ч. 3. С. 568–572.
- 2 Способ переработки шламов нейтрализации кислот шахтных вод: пат. 2482198С1 RU. № 2012101614/02; заявл. 17.01.12; опубл. 20.05.13, Бюл. № 14. 10 с.
- 3 Вишневецкая Г. П., Шапник М. С., Сафин Р. Ш. // *Журн. неорган. химии*, 1981. Т. 26. Вып. 10. С. 2781–2785.
- 4 Васильев В. П. // *Соросов. образов. журн.* 1996. № 4. 39–44 с.
- 5 Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Попов К. И. *Комплексоны и комплексонаты металлов*. М.: Химия, 1988. 544 с.

- 6 Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. Изд. 4-е. М.: Химия, 1971.
- 7 Амиров Р. Р., Сапрыкова З. А. // Журн. общей химии. 1987. Т. 57, № 7. 1526 с.
- 8 Терешин Г. С., Никифорова Е. В. // Журн. неорганической химии. 1974. Т. 19. 1462 с.
- 9 Барашев А. Р., Колмачихин Б. В., Мамяченков С. В. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2015. С. 5–7. DOI:10.17073/0021-3438-2015-0-5-7.
- 10 Способ сорбционного извлечения меди из аммиачных растворов; пат. 810842 RU. 2745000/22-02; заявл. 03.04.79; опубл. 07.03.81. Бюл. № 9. 2 с.
- 11 Миронов В. Е., Михнев А. Д., Исаев И. Д., Твердохлебов С. В., Ступко Т. В., Дроздов С. В. Способ извлечения меди, никеля и кобальта из мышьяксодержащих аммиачно-карбонатных растворов; пат. 2082782 RU. 95100997/02; заявл. 17.01.95; опубл. 27.06.97. 2 с.
- 12 Плохов С. В., Велиева Ю. В., Корнев Р. А. // Тр. Нижегород. гос. техн. ун-та им. Р. Е. Алексеева. 2010. № 3(82), С. 238–242.
- 13 Березин Н. Б., Гудин Н. В., Филиппова А. Г., Чевела В. В., Межевич Ж. В., Яхьяев Э. Д., Сагдеев К. А. Электроосаждение металлов и сплавов из водных растворов комплексных соединений: монография / Н. Б. Березин. Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2006. 276 с.