

УДК 666.643

С.Б. Фокина**МЕТОДЫ ОЧИСТКИ МЫШЬЯКСОДЕРЖАЩИХ
СТОЧНЫХ ВОД МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ
ПРОИЗВОДСТВ**

На основании изучения литературных источников в настоящей статье определены направления и методы изучения процесса очистки сбросных растворов с получением стоков с концентрацией мышьяка 0,05 мг/л, что соответствует требованиям Российского Природоохранного Законодательства.

Ключевые слова: сточные воды, мышьяк, нейтрализация, скородит.

Среди различных типов золотосодержащих руд особое место занимают руды, в которых золото находится в состоянии тонкой дисперсии в сульфидных минералах, чаще всего в арсенопирите и пирите. Серьезной проблемой при переработке золотосодержащих упорных руд является вывод содержащегося в них мышьяка в относительно безвредных и пригодных для складирования или захоронения формах.

Автоклавная обработка арсенопиритного сырья, содержащего золото, представляет собой процесс окисления сульфидных соединений мышьяка и железа [1]. При этом их извлечение колеблется в широких пределах и зависит от химического и минерального состава выщелачиваемого сырья, температуры автоклавного окисления, плотности пульпы, кислотности раствора. Обычно в жидкую фазу переходит от 5 до 40 % мышьяка (в пятивалентной форме), остальной мышьяк концентрируется в твердой фазе. Переход в раствор железа зависит от полноты протекания гидролитических процессов, а, следовательно, в первую очередь от температуры и кислотности раствора; последняя определяется составом выщелачиваемого материала и может достигать 100 г/л.

Помимо указанных вредных примесей, в растворах после автоклавного выщелачивания также содержатся ионы сурьмы, никеля, меди, кобальта.

Как правило, далее в технологии эти растворы не используются, необходимо проведение операций по их очистке перед сбросом в хвостохранилище.

При этом очистка должна обеспечивать выполнение требований к составу сточных вод, поступающих в поверхностные водоемы. Приказ Государственного Комитета РФ по рыболовству (28.03.1999, №96) однозначно определяет предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воде рыбохозяйственных водоемов [2]:

pH –	6,5-8,5;
SO ₄ ²⁻ –	не более 100 мг/л;
Fe –	не более 0,1 мг/л;
As –	не более 0,05 мг/л;
Ca –	не более 180 мг/л.

Удаление мышьяка по существующим гидрометаллургическим технологиям достаточно для большинства продуктов на сегодняшний день, но из-за нестабильности твердых или жидких отходов в течение длительного срока хранения оно может не соответствовать предъявляемым требованиям в будущем [3].

Самым распространенным способом очистки сточных вод, содержащих мышьяк, является нейтрализация, основанная на окислении ионов Fe (II) и As (III), и их последующем совместном соосаждении, завершающемся образованием осадка арсената железа, с гидролитическим осаждением нерастворимых соединений железа (ярозиты, оксиды, гидроксиды). В качестве нейтрализаторов обычно используют натровую щелочь, соду, нейтрализаторы на основе кальция (известняк, известь). Наиболее доступными и дешевыми являются кальциевые нейтрализаторы.

При переработке стоков нейтрализацией известью почти всегда образуется большое количество аморфного осадка, состоящего из гидроксидов металлов и гипса. Осадки, полученные при обычной нейтрализации, характеризуются пониженным содержанием твердого (менее 1–2%), низкими скоростями отстаивания и относительно невысокой стабильностью, что делает их потенциальным источником загрязнения окружающей среды токсичными металлами. Основным компонентом осадка является гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Другим основным компонентом этих осадков часто является (оксид) гидроксид железа (III) вследствие присутствия железа едва ли не во всех типах перерабатываемых материалов. Ион Fe^{+3} хорошо известен своей склонностью к гидролизу. В результате этого свойства происходит образование высококоллоидных и аморфных гидроксидных осадков [4].

Одним из наиболее стабильных соединений мышьяка признан скородит – кристаллический арсенат железа ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), который может быть осажден в кислой сульфатной системе в широком интервале значений pH. Скородит – это встречающийся в

природе минерал, что делает его идеальной формой для возврата мышьяка в природу. Он имеет очень низкую растворимость.

Ранее считалось, что осадить мышьяк из раствора в виде скородита возможно только при повышенных температурах. На комбинате «Уралэлектромедь» проведены промышленные испытания по очистке медного электролита от мышьяка (концентрация 2,3 – 4,6 г/л), которые показали, что достаточными условиями являются температура 90–110 °С, давление воздуха 0,5 МПа, pH = 2,5 – 3,0 и продолжительность ведения процесса не более 1,5 ч. Основная часть железа (~90 %) и мышьяка (~75 %) осаждаются в первые 20–30 мин; за последующие 30–60 мин снижается остаточное содержание в растворе железа до 0,05–0,02 и мышьяка до 0,2 – 0,4 г/дм³, что соответствует осаждению этих примесей на 90 – 92 %, (рис. 1), [5]. Недостаток данного метода – применение автоклавных технологий требует больших капиталовложений.

Теперь же доказано, что осаждение скородита возможно и при атмосферном давлении и температуре 95 °С.

При использовании метода кристаллизации для обработки стоков, в противоположность обычному способу «нейтрализация известью – осаждение», загрязнения связываются в стабильные, компактные и обладающие высокой плотностью кристаллические компоненты. Таким образом, предотвращается образование большого объема аморфного (нестабильного) осадка, и, кроме того, загрязнения связываются в кристаллическую форму.

Превосходство метода кристаллизации демонстрирует работа Каэтано [6], посвященная проблеме переработке кислых производственных стоков.

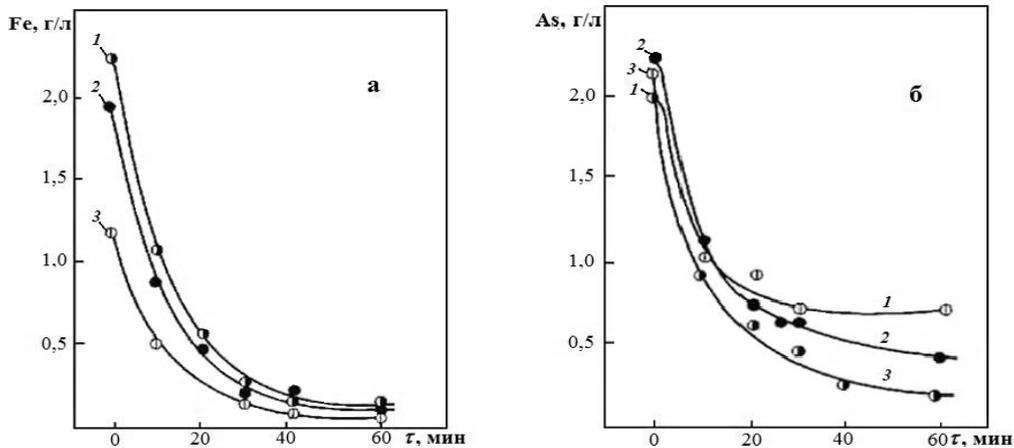


Рис. 1. Кинетика изменения содержания железа (а) и мышьяка (б) при автоклавной нейтрализации до $pH=3,0$ ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_H=0,5\text{ МПа}$). Дозировка $FeSO_4$ $кг/м^3$: 1 - 2,5; 2 - 6,0; 3 - 8,0

В данной работе определена зависимость между pH начала кристаллизации скородита и концентрацией мышьяка в исходном растворе (рис. 2).

Повышение концентрации мышьяка в исходном растворе приводит к уменьшению значения кристаллообразования скородита в растворе. Значения pH кристаллизации находятся в интервале 0,6-1,4 при исходных концентрациях мышьяка 0,1-10 г/л.

Из рис. 3. следует, что исходная концентрация определяет так же и

глубину осаждения мышьяка. Так при 95 $^{\circ}\text{C}$, конечном $pH=7,3$, введении затравки 40 г/л, в течении 1-ого часа, изменении концентрации мышьяка от 0,1 до 10 г/л глубина осаждения изменяется от 93% до 80%.

Следует отметить, необходимость введения затравки для получения компактного, хорошо фильтруемого крупнозернистого осадка. Основным фактором, влияющим на осаждение скородита в присутствии затравки, является ее удельная поверхность (рис.4).

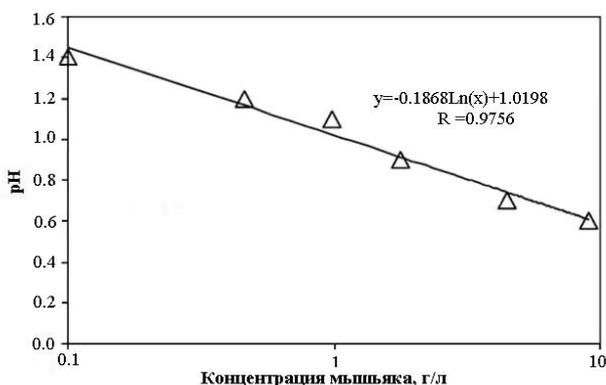


Рис. 2. Зависимость концентрации мышьяка в растворе от pH , $t=95\text{ }^{\circ}\text{C}$

На медеплавильном заводе компании Xstrata Соррег для удаления мышьяка из плавильных пылей в виде стабильного соединения мышьяка так же используется процесс нейтрализации с кристаллизацией скородита [7]. Нейтрализация производится известняком до величины pH порядка 2,5 – 3,5 при 80 – 90 $^{\circ}\text{C}$. Остаточный уровень содержания мышьяка в растворе составляет менее 1 мг/г.

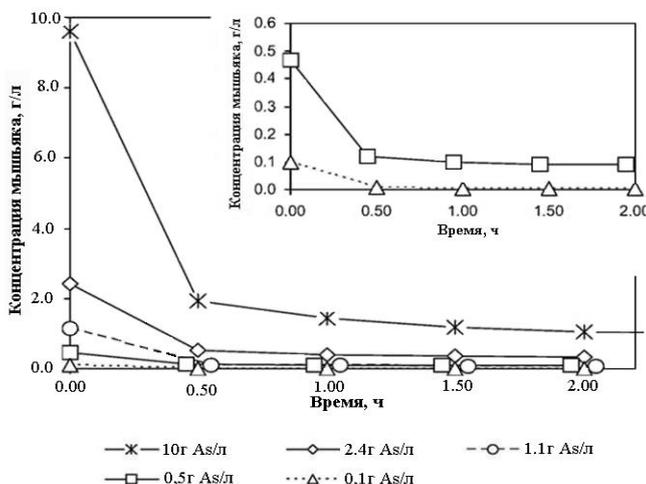


Рис. 3. Осаждение скородита при различных начальных концентрациях мышьяка ($t=95\text{ }^{\circ}\text{C}$, концентрация затравки 40 г/л)

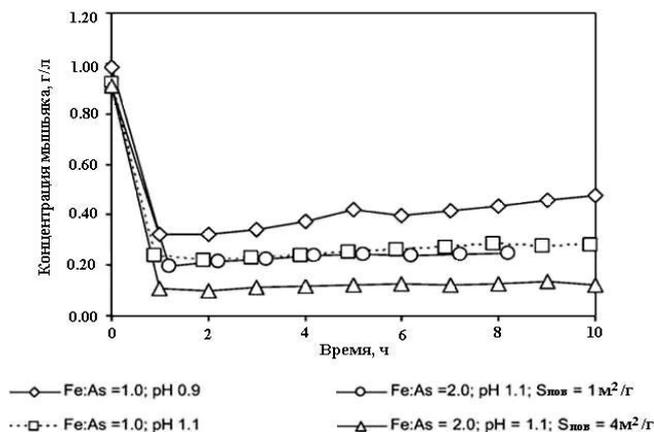


Рис. 4. Изменение концентрации мышьяка в растворах с различным соотношением Fe/As, начальным pH и различной удельной поверхностью затравки ($t=95\text{ }^{\circ}\text{C}$, концентрация затравки=40 г/л)

В дальнейшем целесообразно, обобщив ранее полученный опыт в области выведения мышьяка из процессов и требования Законов РФ к содержанию вредных примесей в водах, построить математическую модель. Она позволит определять оптимальные параметры очистки от мышьяка оборотных растворов и сточных вод автоклавно-гидрометаллургической технологии переработки упорных золотосодержащих руд и в целом для любого металлургического производства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Набойченко С.С., Ни Л.П., Шнейерсон Я.М., Чугаев Л.В.* Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов. Екатеринбург: ГОУ УГТУ-УПИ, 2002. 940 с.
2. *Государственный комитет Российской Федерации по рыболовству.* Приказ от 28.03.1999 г. №96. О рыбохозяйственных нормативах.
3. *M.A. Sánchez, F. Vergara and S.H. Castro.* The removal of arsenic from hydrometallurgical process and effluent streams/ University of Concepcion. 2000. 10 p.
4. *Demopoulos G.P.* Processing of solutions by crystallization/University of Cosepcion, Concepcion-Chile. 1996. 12 p.
5. *Набойченко С.С., Романова В.В., Халемский О.А.* Полупромышленные испытания автоклавной очистки растворов купоросного цеха от мышьяка//Руда и металлы, № 5. 1998.
6. *Caetano M.L., Ciminelli V.S.T., Rocha S.D.F., Spitale M.C., Caldeira C.L.,* Batch and continuous precipitation of scorodite from dilute industrial solutions//Hydrometallurgy. 2009. 44-55 p.
7. *Hourn M., MacDonald C.A., Rohner P., Woodall P.* Технология Альбион и выщелачивание высокомышьяковистых материалов а Маунт-Айза. **ГИАБ**

КОРОТКО ОБ АВТОРЕ

Фокина Светлана Борисовна – аспирант, Санкт-Петербургский государственный горный институт, fokina_sb@mail.ru