

УДК 669.002.68+016.628.4

ОСАЖДЕНИЕ МЫШЬЯКА И ЖЕЛЕЗА ИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ (ШТЕЙНА И ШЛАКА) КАДАМЖАЙСКОГО СУРЬМЯНОГО КОМБИНАТА ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

¹Ысманов Э.М., ¹Абдалиев У.К., ^{1,2,3}Ташполотов Ы.

¹Институт природных ресурсов Южного отделения
Национальной академии наук Кыргызской Республики, Ош;

²Ошский государственный университет, Ош;

³Ошский государственный социальный университет, Ош, e-mail: abdaliiev.u@mail.ru

В данной статье рассмотрена технология получения металлической сурьмы из отходов Кадамжайского сурьмяного комбината. В случае электрохимического процесса ионы мышьяка и железа сильно мешают и поэтому при выщелачивании сурьмяных отходов необходимо проведения предварительной отчистки и осаждения соединений мышьяка и железа химическим методом. Металлическая сурьма содержащиеся в производственных отходах не растворяется в едком и сернистом натрие. Поэтому в работе для растворения металлической сурьмы использовали 16 мл концентрированной серной кислоты на 100 грамм штейна с содержанием 10% воды и нагревали, а далее использовали растворы сульфидов и щелочноземельных металлов. В процессе осадительной реакции в реакторе осаждаются соединения мышьяка и железа и эти вещества после фильтрации автоматически можно сливать на отвал. После проведения осадительного процесса в электролите содержится очень малое количества ионов мышьяка, а ионы Fe^{+2} и Fe^{+3} отсутствуют.

Ключевые слова: выщелачивание, отстаивание, сгущения, фильтрация, электролит, штейн, шлак

SEDIMENTATION OF ARSENIC AND IRON FROM INDUSTRIAL WASTES (MATTE AND SLAG) OF KADAMZHAI ANTIMONY COMPLEX BY CHEMICAL METHOD

¹Ismanov E.M., ¹Abdaliiev U.K., ^{1,2,3}Tashpolotov I.

¹Institute of natural resources in the southern branch of the National Academy
of Sciences of the Kyrgyz Republic, Osh;

²Osh State University, Osh;

³Osh State social University, Osh, e-mail: abdaliiev.u@mail.ru

In given article obtaining the metal antimony from waste of Kadamzhai antimony complex is considered. As a result of electrochemical process the ions of arsenic and iron are strongly stirred, therefore at leaching the antimony waste it is necessary to purify and sedimentation arsenic compound and iron preliminary by chemical method. Antimony metal contained in industrial wastes is not soluble in edkom and sulphurous sodium. Therefore, for the dissolution of the metal antimony used 16 ml of concentrated sulfuric acid on štejna 100 g with content 10% water and heated, and then used solutions of sulphides and alkaline earth metals. In the process of precipitation reactions in the reactor are deposited arsenic compounds and iron and these substances can automatically merge after filtering on the blade. After spending sedimentation process in the electrolyte contains very small amounts of arsenic ions, and no ions of Fe^{+2} and Fe^{+3} .

Keywords: leaching, championing, thickening, filtering, electrolyte, matte, slag

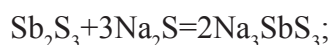
При обогащении гравитационным методом сурьмяных отходов [5] (штейна и шлака) легкие фракции концентрации сурьмы увеличиваются до 30–35% в штейне, а в шлаке до 25–27%. Кроме этого в отходах остается 3% мышьяка и 30% железа, которые сильно мешают получению металлической сурьмы и поэтому в данной работе использовали химический метод осаждения мышьяка и железа. В данной работе после гравитации легких фракций сначала проводились выщелачивание, отстаивание, сгущения и фильтрация электролитов, так как в последнее время все больше применение находить гидрометаллургический способ получения металлической сурьмы. Этим способом перерабатывают сурьмяные концентраты, промышленные продукты

пирометаллургических процессов, а также определяет содержание сурьмы в отходах, промышленных продуктах для производства других цветных металлов.

В процессе гравитации сурьмяных отходов в легкие фракции обогащается металлическая сурьма, которая не растворяется в сульфидно-щелочных растворах. Поэтому именно растворением Sb (или Sb_2O_3) в горячей концентрированной кислоте может быть получен нормальный сульфат сурьмы $Sb_2(SO_4)_3$. С небольшим количеством воды эта соль дает кристаллогидрат, при дальнейшем же разбавлении раствора сперва образуется сульфат антимионилла $[(Sb_2)SO_4]$, а затем наступает дальнейший гидролиз.

В дальнейшем в качестве растворителя сурьмы могут быть использованы растворы

сульфидов щелочных и щелочно-земельных металлов, а также растворы едкого натра. При растворении трехсернистой сурьмы протекают следующие реакции:



В промышленности растворы едкого и сернистого натрия нашли применение в качестве растворителя.

1. Выщелачивание сурьмы

Известно, что выщелачивание это процесс растворения в жидком растворителе одного или нескольких составляющих твердого материала. А в производстве сурьмы под выщелачиванием подразумевается совокупность следующих операций:

Растворение минералов в качестве растворителя качества. Применяется слабый раствор сернистого натрия (Na_2S) и едкого натрия (NaOH). При одновременном присутствии в растворе двух растворителей – сернистого натрия и едкого натра соединения сурьмы растворяются сначала сернистым натрием, и только при отсутствии его избытка в растворе начинает участвовать и едкий натрий.

Важную роль в процессе выщелачивания играют температурные условия реакции растворения всех форм сурьмы в сернистом натрии идет значительно быстрее с повышением температуры: для растворе-

ния окисленных форм температуры пульпы должна быть не ниже 95°C более 1,5 часа.

Продолжительность выщелачивания зависит от размеров и пористости частиц сырья. Установлено, что для сурьмы содержащего штейна крупностью 5 мм время выщелачивания составляет 0,5 часов.

Для выщелачивания сурьмяных отходов используется различные концентрации растворов, например, если в одном литре 4 г/л Sb , то применяются 17 г/л сернистого натрия и 6,5 г/л едкого натрия.

Для ускорения растворения сурьмы пульпе (смесь твердого выщелачиваемого материала с раствором), перемешивают смесь мешалками в реакторе для выщелачивания (рис. 1) [4].

2. Отстаивание и сгущение пульпы

Пульпа после выщелачивания представляет собой смесь раствора солей сурьмы и твердого остатка не растворившейся части сырья.

Сгущение проводится в чанах большой емкости, так называемых сгустителях, в которых твердые частицы оседают под действием силы тяжести. В верхней части сгустителя образуется слой чистого раствора, который сливается через край сгустителя в приемник. Твердые частицы оседают на дно, сгущенный продукт тем или иным способом удаляют из сгустителя. Качество сгущения характеризуется величиной «отстоя».

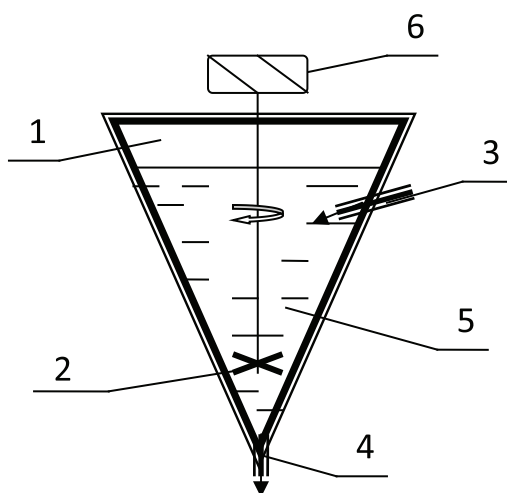


Рис. 1. Реактор для выщелачивания сурьмы:
1 – реактор; 2 – мешалка; 3 – водяной пар; 4 – раствор на сгуститель;
5 – растворитель электролит; 6 – электродвигатель

На скорость осветления и сгущения влияют температуры пульпы. С повышением температуры уменьшаются вязкость раствора (жидкой фазы), отчего повышается скорость осаждения.

Удовлетворительные показатели отстоя наблюдаются при температуре пульпы 70–80°C. Скорость осаждения зависит от плотности пульпы, отстаивается быстрее, чем плотные. На сгуститель дополнительно нами был закреплен цинковый лист для осаждения Fe^{+2} железа, этот процесс экономит химический реактив SnCl_2 .

О процессе отстаивания пульпы судят по скорости отстаивания, измеряемой в сантиметрах высоты осветленной части пульпы в стеклянном цилиндре за определенной промежутком времени, обычно за 30 мин [1].

3. Фильтрация электролита

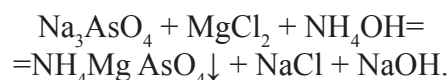
Получающиеся при отстаивании в сгустителях богатый сурьмой раствор содержит твердые частицы в виде мути и взвеси в количестве более 1 г/л раствора. Присутствие взвесей в растворе не допустимо, т.к. ведет к нарушению процесса электролиза.

Фильтрация растворов, содержащих взвеси, затруднительно, так как обычно взвесь проходить через ткань. Поэтому, часто перед фильтрацией на фильтр ткань накладывает постель, т.е. слой крупных частиц материала и сгущенной пульпы фильтруют через такой «фильтр». При этом температура раствора перед фильтрацией поддерживается не ниже 60°C. Полученный хорошо осветленный раствор является прозрачной и имеет соломенный цвет [4].

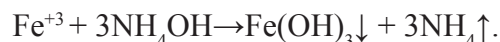
Для Кадамжайского сурьмяного комбината наиважнейшей задачей получения металлической сурьмы является очистка и осаждения мышьяка и железа из электролита, поскольку они мешают получению катодного металла в процессе электролиза.

Для решения данной проблемы, нами разработана схема технологической очистки и осаждения мышьяка и железа из промышленного отхода (штейна и шлака) химическим методом (рис. 2). В результате проведенных опытных исследований установлены:

1. Для извлечения и осаждения ионов мышьяка и железа использовали 16,5% раствор магниальной смеси ($\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$), в избытке гидроксида аммония и при этом происходит следующая реакция:



Магниальная смесь дает с арсенат – ионами белый кристаллический осадок арсената магния, аммония. А также в процессе реакции гидроксид аммоний осаждают катионов железа Fe^{+3} :



Гидроксид аммония осаждают Fe^{+3} железа – темно бурого осадка гидроксида железа III.

2. Для осаждения двух валентных ионов железа Fe^{+2} применяли 10% раствор хлорид олова:

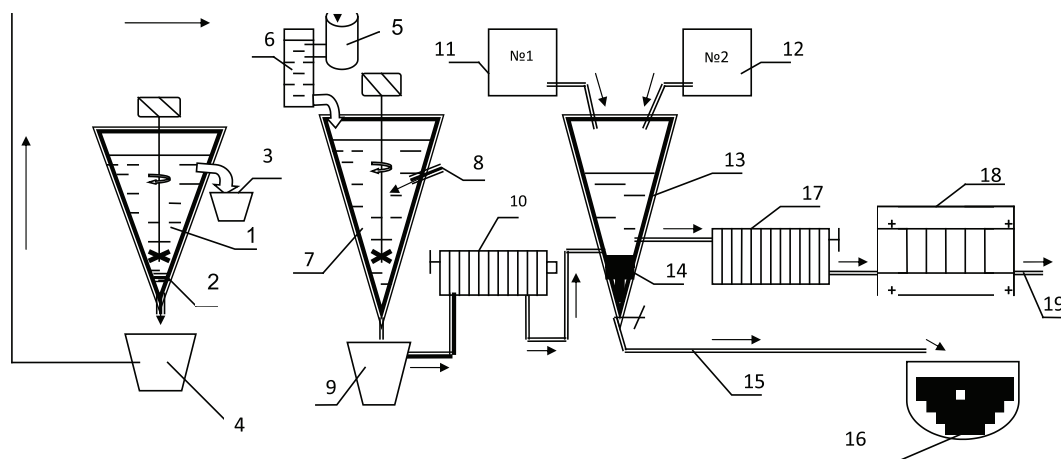
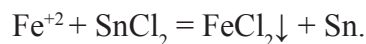


Рис. 2. Схемы технологической очистки и осаждения мышьяка и железа из промышленного отвала (штейн и шлак) химическим методом:

- 1 – гравитационный сепаратор; 2 – магнит; 3 – легкая фракция; 4 – тяжелая фракция; 5 – загрузка штейна H_2SO_4 конц.; 6 – электролит Na_3S и NaOH ; 7 – реактор для выщелачивания; 8 – водяной пар; 9 – сгуститель; 10 – фильтрпресс №1; 11 – №1 бачок для осаждения $\text{As}\downarrow \text{Fe}^{+3}\downarrow$; 12 – №2 бачок для осаждения $\text{Fe}^{+2}\downarrow$; 13 – делительная емкость для осаждения мышьяка и железа; 14 – осадок соединения мышьяка и железа; 15 – отходная труба; 16 – отвал; 17 – фильтрпресс №2; 18 – электролизная ванна; 19 – обратный электролит

10% раствор хлорид олова осаждает Fe^{+2} железа коричневым осадком хлорида железа (II) [3].

3. После очистки мышьяка и железа, проводили контрольный анализ на ионы мышьяка и железа в электролите: определение содержания мышьяка (III) в растворе арсенита, с прямым йодометрическим титрованием:



Восстановительная эквивалентная масса арсенита равна 1/2 молярной массы, а эквивалентная масса мышьяка $74,91:2=37,46$ г/моль.

Если на титрование 10мл 0,04696 Н раствора йода пошла в среднем 24,06 мл раствора арсенита натрия, то:

$$N_{Na_3AsO_3} = \frac{10 \cdot 0,04696}{24,06} = 0,01857.$$

Тогда масса мышьяка в 0,1 л раствора

$$m_{As} = 0,01857 \cdot 37,46 \cdot 0,1 = 0,0695 \text{ г.}$$

Для определения содержания железа Fe^{+2} и Fe^{+3} в электролите, сначала проводится качественная реакция на железо Fe^{+2} и Fe^{+3} [3].

1. $K_3[Fe(CN)_6] + Fe(OH)_2 \rightarrow$ отрицательно Гексацианоферат (III) калий (крово-красная соль)

В этой качественной реакции, если Fe^{+2} содержится в электролите, должно было давать темно синюю реакцию тунбулевый синий $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$.

2. $K_4[Fe(CN)_6] + Fe(OH)_3 \rightarrow$ отрицательно Гексацианоферат (II) калий (желто-красная соль)

В этой качественной реакции, если содержится Fe^{+3} в электролите, должно было

давать зеленый цвет реакция берлинская лазурь $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$.

Качественная реакция на ионы Fe^{+3} с применением раствора роданида калия ($KSCN$) тоже дает отрицательную реакцию [2].

Выводы

1. Изучены сурьмяные отходы КСК обогащения как нетрадиционного сырья для получения сурьмы и других ценных компонентов. Разработана технология гравитационного обогащения техногенных отходов и технологии их переработки.

2. Металлическая сурьма, содержащаяся в производственных отходах не растворяется в едком и сернистом натрии. Поэтому в работе для растворения металлической сурьмы использовали 12 мл концентрированной серной кислоты на 100 грамм штейна с содержанием 10% воды и нагревали, а также использовали растворы сульфидов и щелочноземельных металлов;

3. Установлено, что в процессе осаждающиеся реакции в реакторе осаждаются соединения мышьяка и железа. Показано, что после проведения осаждающего процесса в электролите содержится очень малое количества ионов мышьяка, а ионы Fe^{+2} и Fe^{+3} отсутствуют.

Список литературы

1. Мельников С.М. Сурьма. – М.: Металлургия, 1977. – 534 с.
2. Практикум по не органической химии / Л.В. Бабич, С.А. Балезин, Ф.Б. Галкина и др. – М.: Просвещение, 1983.
3. Цитович И.К. Аналитическая химия – М.: Высшая школа, 1985. – 367 с.
4. Шиянов А.Г. Производства сурьмы. – М, 1960. – 177 с.
5. Ысманов Э.М., Абдалиев У.К., Ташполотов Ы. Обогащение сурьмяных отходов на основе гравитационного метода // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2016. – №7 (часть 5). – С. 779–782.