

селен алу үшін тазалауға вакуумдық ректификациялау немесе химиялық әдісі қолданылады. Капиталды және пайдаға асыру шығындарын үнемдеу мақсатында алынған селенді Калдо пешіне бар сұлба бойынша өңдеуге жіберу тиімді.

**Түйін сөздер:** шлам, селен, күкірт қышқылы өндірісі, вакуум, дистилляция, сынап, йод, қорғасын, конденсация.

#### SUMMARY

The results of studies on development of technology for nonchemical vacuum extraction of selenium from sludge of sulfuric acid production of «Kazakhmys Smelting» Ltd (Balkhash) are presented. Currently slimes are not recycled and they are dumped to the sludge fields. There is shown a possibility of separation of selenium from sludge into a separate product containing more than 96 % of the main component. Because of the high content of mercury in the initial sludge (more than 3 %), which is difficult to detach by vacuum method, further refining to produce branded selenium may be done by vacuum distillation or chemical methods. In order to save capital and operating costs it is rational to transfer obtained selenium into the furnace Kaldo for processing under the existing scheme. The research was executed with application of the vacuum equipment and modern methods of the analysis: atomic-emission, X-ray-fluorescent, electron-microscopic, roentgen-phase, chemical.

**Keywords:** slime, sludge, selenium, sulfuric acid production, vacuum, distillation, lead, mercury, iodine, condensation.

*Поступила 03.10. 2014*



УДК 669.33

Комплексное использование  
минерального сырья. № 4. 2014

*Т. А. ЧЕПУШТАНОВА\*, А. М. МАМБЕТЖАНОВА, В. А. ЛУГАНОВ*

*Казахский национальный технический университет имени К. И. Сатпаева,  
Алматы, \*tanya2305@list.ru*

### ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ АРСЕНАТ-КАЛЬЦИЕВОГО КЕКА ЗАО «ЮЖПОЛИМЕТАЛЛ»

Установлен механизм термического разложения технологического и синтезированного арсената кальция. Анализ макроскопических и микроскопических свойств образца показал, что размер зерен арсенат-кальцевого кекка и синтезированного арсената кальция 1,25-0,92 мкм. На основании термогравиметрических исследований технологического арсенат-кальцевого кекка в атмосфере воздуха, азота и в вакууме установлено, что в интервале температуры 380-490 °С протекает процесс дегидратации ортоарсената кальция с потерей кристаллизационной влаги. При дальнейшем повышении температуры развиваются процессы разложения сопутствующих соединений –  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{CaCO}_3$ . Рентгенофазовый анализ синтезированного образца показал идентичность его арсенату кальция  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Выполнен полный комплекс физико-химических методов анализа исходных проб ЗАО «Южполиметалл» для последующего технологического процесса обезвреживания данного продукта.

**Ключевые слова:** мышьяк, арсенат-кальцевый кек, физико-химические исследования, синтез, термический анализ.

**Введение.** В «Концепции экологической безопасности Республики Казахстан» предусмотрена экологизация экономики путем развития ресурсосберегающих технологий и совершенствования экономических механизмов природопользования. В настоящее время наиболее приоритетными технологиями становятся техноло-

гии, направленные на переработку отходов металлургических производств с последующим обезвреживанием и доизвлечением цветных металлов [1, 2].

Большая экологическая проблема связана с выводом мышьяка из технологического цикла металлургических заводов в форме условно-

отвального арсенатного кека, складирование и хранение которого в специальных отвалах наносит большой вред окружающей среде. Теоретически он должен содержать 23-27,1 % As, на практике концентрация мышьяка достигает лишь 7-16 %. Это характерно для свинцовых заводов Казахстана: Шымкентского свинцового завода компании ЗАО «Южполиметалл», ТОО «Корпорация Казахмыс», ТОО «Казцинк».

Существенным недостатком всех современных технологий, связанных с переработкой мышьякового сырья, является нерешенность проблемы загрязнения окружающей среды. Получающиеся отвальные мышьяковые материалы, содержащие арсенаты кальция или железа, при хранении растворяются и загрязняют окружающую среду. Чтобы уменьшить загрязнение окружающей среды отходы должны захораниваться в спецмогильниках. Строительство последних требует больших средств и отчуждения крупных земельных участков, что не исключает вероятности потенциального загрязнения среды.

Удаление мышьяка из процессов производства цветных металлов на металлургических предприятиях, как правило, завершается переводом его в форму арсенат-арсенита кальция в условно-отвальные продукты 2 класса опасности. За время работы на отвальных площадках Усть-Каменогорского металлургического комплекса (УК МК) и Шымкентского свинцового завода ЗАО «Южполиметалл» к 2011 году накопилось, соответственно, 220 и 90 тыс. т мышьяксодержащих отходов [3, 4]. Ежегодное поступление в отвалы мышьяксодержащих отходов на этих предприятиях 12 и 7-8 тыс. т, соответственно. Основную часть этих отходов составляют арсенат-арсениты кальция. При получении и складировании мышьяксодержащих кальциевых отходов возникают определенные трудности [5-7]:

- большие объемы образующихся отходов за счет избытка извести;
- высокая токсичность получаемых отходов;
- высокая влажность до 60 %;
- выветривание мышьяка в атмосферу в связи с эрозией;
- вследствие достаточно высокой растворимости проникновение его в подземные воды [8-10].

При переработке мышьяксодержащего сырья оптимальным может быть процесс, который обеспечивает максимальный перевод мышья-

ка в отдельный продукт в форме, пригодной для захоронения или утилизации. Текущие мышьяксодержащие отходы не отвечают этим требованиям.

Наиболее перспективными являются способы выделения мышьяка из технологического цикла в нетоксичной сульфидной форме, не способной загрязнять окружающую среду.

В связи с увеличением мышьяксодержащих отходов и ужесточением экологических норм актуальным является обоснование технологии обезвреживания мышьяксодержащего сырья, направленной на снижение класса опасности данных отходов.

Детальное изучение структурных свойств и фазовых изменений арсенатов кальция позволит интенсифицировать процесс их утилизации и добиться безопасного класса опасности для захоронения таких отходов. Данных в литературе по механизму термического разложения технологического арсенат-кальциевого кека с высоким содержанием мышьяка (8,15 % масс.) с использованием дифференциальной термогравиметрии нами не обнаружено.

Целью работы является установление механизма и стадийности термического разложения синтезированного и технологического арсенат-кальциевых кеков.

#### **Экспериментальная часть и обсуждение результатов.**

*Методика экспериментов и анализа продуктов.* Изучались макроскопические и микроскопические свойства образца, т. е. текстурные и структурные особенности, минеральные ассоциации ценных и сопутствующих минералов, замещение одного минерала другим, размеры минеральных зерен и др. Проба арсенат-кальциевого кека анализировалась следующими физико-химическими методами:

- 1) химический анализ;
- 2) рентгенографические исследования проводились на рентгеновском дифрактометре XPert MPD PRO (PANalytical);
- 3) электронно-микроскопические исследования были выполнены на низковакуумном растровом электронном микроскопе Jeol JSM – 6490 LA. Увеличение в 5-300000 раз, разрешающая способность до 3 нм. Крупность проб составляла + 70 – 100 микрон;
- 4) исследования по термическому разложению арсенат-кальциевого кека проводились на дифференциальном сканирующем калориметре STA 409 PC/PG компании NETZSCH в инерт-

ной и окислительной атмосферах, со скоростью нагрева 10 °С/мин.

*Исходные материалы.* Объектом исследования являлся арсенат-кальциевый кек свинцового производства ЗАО «Южполиметалл», % масс.: Pb 0,11, As 8,15, Sb 5,43, NaOH 4,65. Синтез арсената кальция проводился из растворов гидроксида кальция и мышьяковой кислоты. Растворы смешивались в стехиометрическом количестве при интенсивном перемешивании в течение 20 часов при температуре 70-80 °С и pH 8-8,5. Выпавший осадок сушили при 130 °С под вакуумом.

*Результаты рентгенофазового анализа.* Рентгенофазовый анализ арсенат-кальциевого

кека показал наличие в кеке фазы  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , а также соединений кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{CaCO}_3$  (рисунок 1), о чем свидетельствуют полученные рефлексы:  $d = 2,42384$ ;  $2,29612$ ;  $2,06939$  – фаза  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $d = 1,82237$  – фаза  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ;  $1,63594$  – фаза  $\text{CaCO}_3$ , значения межплоскостных расстояний приведены на рисунке 1.

Рентгенофазовый анализ синтезированного арсената кальция показал идентичность полученных образцов арсенату кальция  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (рисунок 2), о чем свидетельствуют полученные значения рефлексов:  $d = 2,52595$ ;  $2,30132$ ;  $2,12540$  – фаза  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

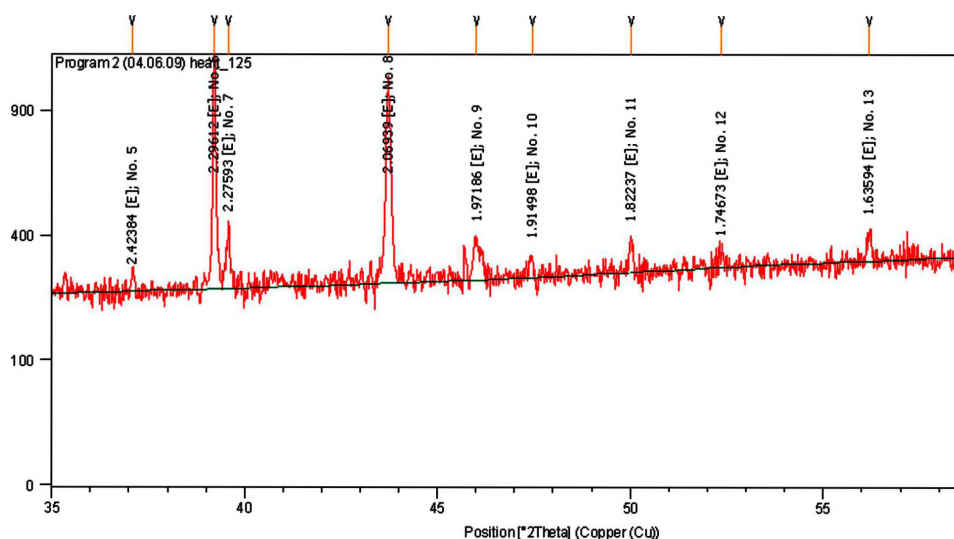


Рисунок 1 – Рентгенограмма технологического арсенат-кальциевого кек

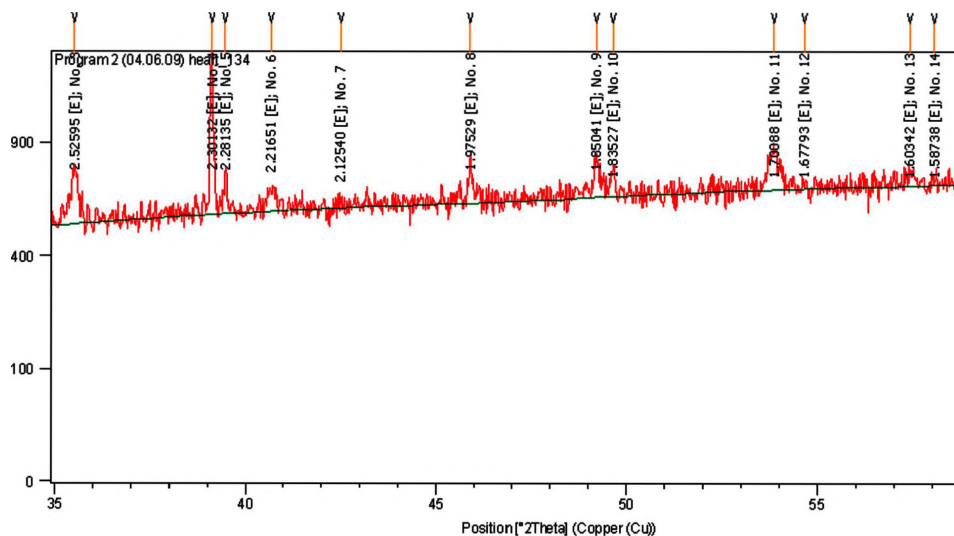
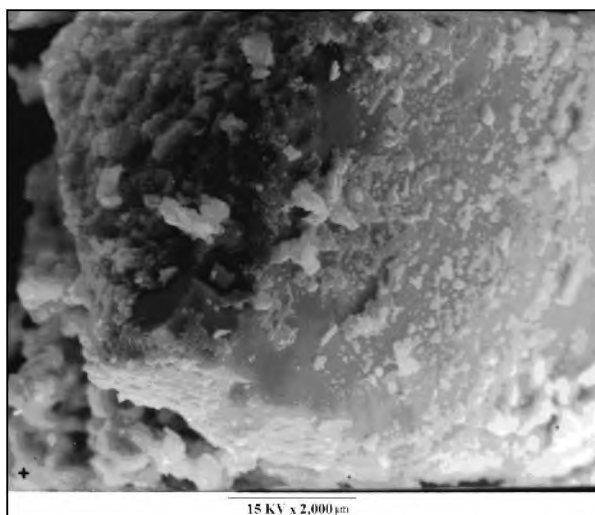
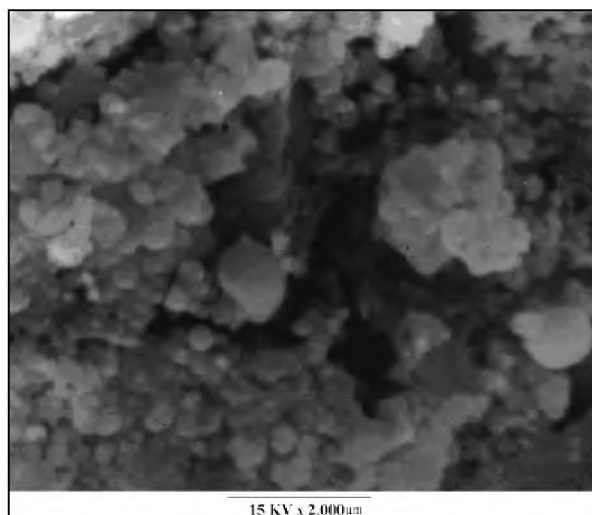


Рисунок 2 – Рентгенограмма синтезированного арсената кальция



1- арсенат-кальцевый кек



2- синтезированный арсенат кальция

Рисунок 3 – Микрофотографии поверхности образцов

Анализ макроскопических и микроскопических свойств образца показал, что размер зерен арсенат-кальцевого кеча и синтезированного арсената кальция 1,25-0,92 мм; замещения фазы мышьяка в обоих образцах не обнаружено; установлены минеральные ассоциации с Са и  $H_2O$ ; текстурные и структурные особенности говорят о наличии водной фазы в образцах.

**Результаты электронно-микроскопических исследований.** Электронно-микроскопические исследования образцов показали следующие результаты: удельная поверхность и пористость образцов имеет развитую структуру, заметной декрипитации зерен не наблюдается, геометрические размеры и форма частиц меняются незначительно (рисунок 3). Облик кристаллов и характер агрегатов: призматический до игольчатого и таблетчатый. Агрегаты волокнистого строения в виде друзовидных корок и сплошных, плотных, стекловидных форм. В синтезированном арсенате кальция обнаружено большее количество доли мелких пор по сравнению с технологическим кечом.

**Дифференциальный термический анализ синтезированного арсената кальция.** Термический анализ проводили со скоростью нагрева  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ , исходная навеска синтезированного арсената кальция в воздушной атмосфере составляла 51,81 мг; в ва-

кууме – 46,76 мг. Результаты термогравиметрического анализа – кривые TG, DTG (первая производная от TG), а также DTA и DDTA (первая производная от DTA) показывают на 3-х стадийное разложение образца синтезированного арсената кальция в воздушной атмосфере (рисунок 4). Методика интерпретации термогравиметрических кривых, полученных с помощью программы Proteus, подтверждается алгоритмом, представленным в источнике [10].

Первая стадия при  $439,2\text{ }^{\circ}\text{C}$  – потеря кристаллизационной влаги, процессы дегидратации ортоарсената кальция, что подтверждается фиксацией потери массы на этом участке и результатами рентгенофазового анализа. Вторая стадия фиксируется эндотермическим пиком при температуре  $585\text{ }^{\circ}\text{C}$  – фазовый персход ортоар-

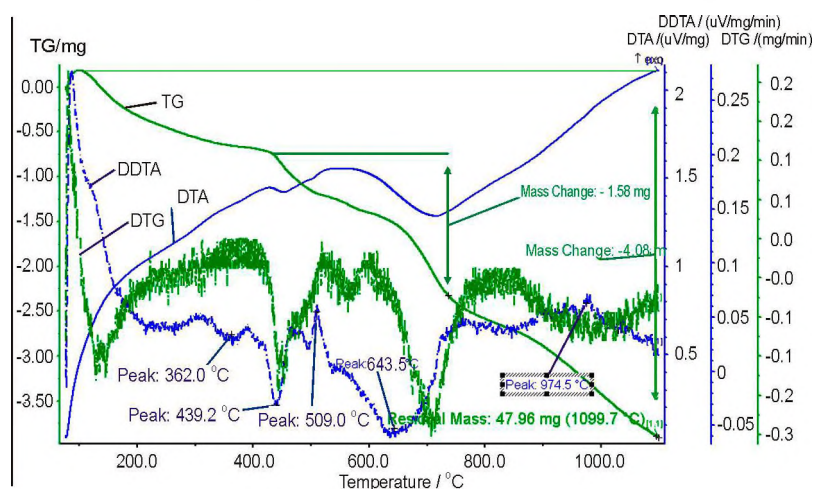


Рисунок 4 – Термогравитограмма синтезированного арсената кальция в воздушной атмосфере



сената кальция, 3-я стадия относится к термическому разложению образца при температуре 705 °С. Такое резкое снижение массы и амплитудный эндотермический пик объясняется удалением газообразных веществ из структуры синтезированного арсената кальция. Общая потеря массы составляет 3,85 мг. Экзотермических пиков на термограмме не зафиксировано.

Для установления механизма поведения арсената кальция в различных средах параллельно нами были проведены эксперименты в вакууме при давлении 107 Па, (рисунок 5). В вакууме сохраняется трехстадийный процесс разложения образца со смещением в область более высоких температур: 1 стадия – 417 °С; 2 стадия – 585 °С; 3 стадия 680 °С. Амплитудность и площади пиков, характеризующие стадий-

ность процесса, значительно меньше, чем в воздушной атмосфере. Общая потеря массы составляет 2,11 мг. Потеря массы в вакууме ниже, чем при атмосферном давлении в связи с нейтральностью среды. Кривая DTG не фиксирует увеличения массы в интервале температур от 750 до 1100 °С.

Таким образом, на основании термогравиметрических исследований синтезированного арсената кальция  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в воздушной атмосфере и в вакууме установлено, что в интервале температуры 380-480 °С протекает процесс дегидратации ортоарсената кальция с потерей кристаллизационной влаги. При дальнейшем повышении температуры развиваются процессы разложения сопутствующих соединений –  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{CaCO}_3$ .

#### Дифференциальный термический анализ технологического арсенат-кальцевого кека

ЗАО «Южполиметалл». Термический анализ проводили со скоростью нагрева 10 °С/мин., исходная навеска технологического арсената кальция в воздушной атмосфере составляла 140,88 мг; в азоте – 169,19 мг; в вакууме – 62,93 мг. Результаты термогравиметрического анализа – кривые TG, DTG, а также DTA и DDTA показывают на 3-стадийное разложение образца технологического арсенат-кальцевого кека в воздушной атмосфере (рисунок 6). Первое незначительное снижение массы и эндотермический пик зафиксирован при температуре 197,0 °С, что можно отнести к потере влаги. Далее отмечается небольшой эндотермический пик при температуре 284,3 °С – фазовый переход ортоарсената кальция, далее фиксируется резкий, амплитудный эндотермический пик, сопровождающийся стремительным падением массы при температуре 488 °С, частичная потеря массы на этом участке составляет – 10,78 мг (измерение частичной потери массы от исходной до

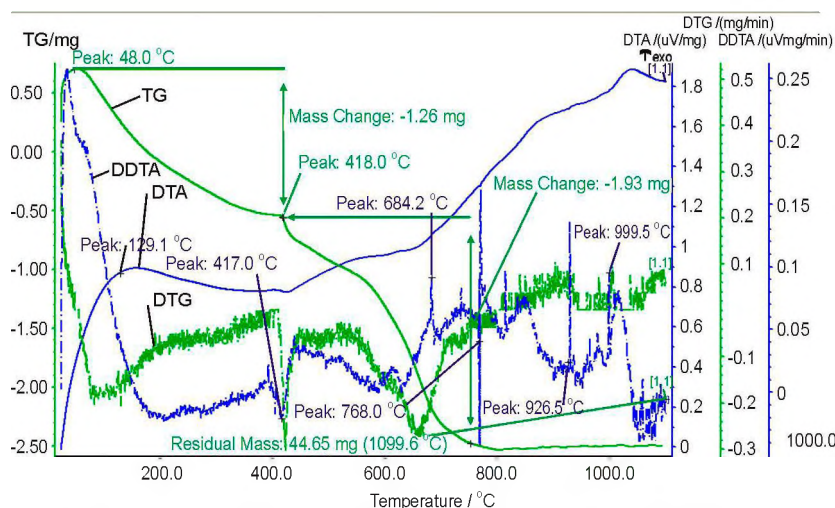


Рисунок 5 – Термогравитограмма синтезированного арсената кальция в вакууме

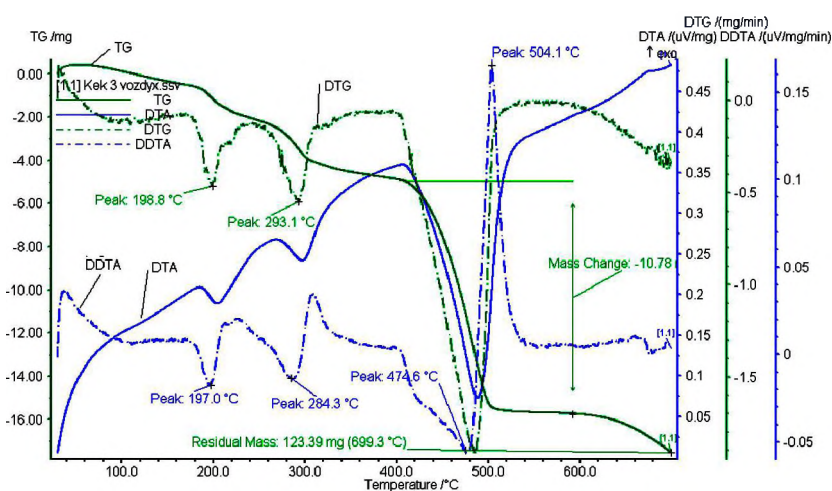


Рисунок 6 – Термогравитограмма технологического арсенат-кальцевого кека в воздушной атмосфере

600 °C). Такое резкое снижение массы и амплитудный эндотермический пик объясняется удалением газообразных веществ из структуры кека. Общая потеря массы относительно исходной навески составляет – 17,49 мг.

В атмосфере азота картина разложения кека сохраняется, амплитудность и площади пиков уменьшаются (рисунок 7). Общая потеря массы составляет 21,12 мг.

В вакууме наблюдается разложение кека в 2 стадии, со смещением температур эндотермических пиков в область более высоких температур: 1 стадия – при температуре 379,5 °C, 2 стадия – 650 °C (рисунок 8).

**Выводы.** Таким образом, на основании термогравиметрических исследований технологического арсенат-кальцевого кека в воздушной атмосфере установлен, трехстадийный механизм разложения: 1 стадия – при температуре 197,0 °C дегидратация ортоарсената кальция; 2 стадия при температуре 284,3 °C – фазовый переход ортоарсената кальция; 3 стадия при температуре 488 °C – удаление газообразных веществ из структуры кека. При дальнейшем повышении температуры развиваются процессы разложения сопутствующих соединений –  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{CaCO}_3$ . В вакууме установлен двухстадийный механизм процесса разложение кека: 1 стадия – при температуре 379,5 °C дегидратация образца и 2 стадия – при 650 °C удаление газообразных веществ из структуры кека, разложение сопутствующих соединений –  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{CaCO}_3$ .

Выполнен полный комплекс физико-химических методов анализа исходных проб ЗАО «Южполиметалл», получены новые данные по механизму термического разложения арсенатного кека для последующего технологического процесса обезвреживания данного продукта.

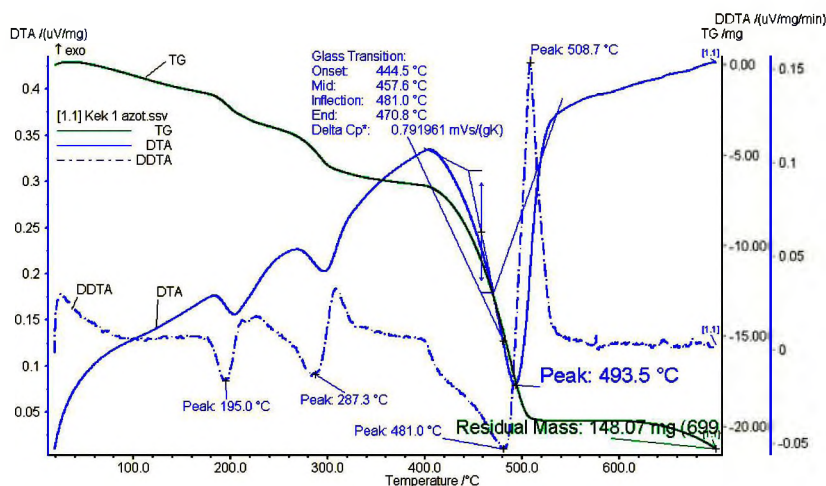


Рисунок 7 – Термогравитограмма технологического арсенат-кальцевого кека в атмосфере азота

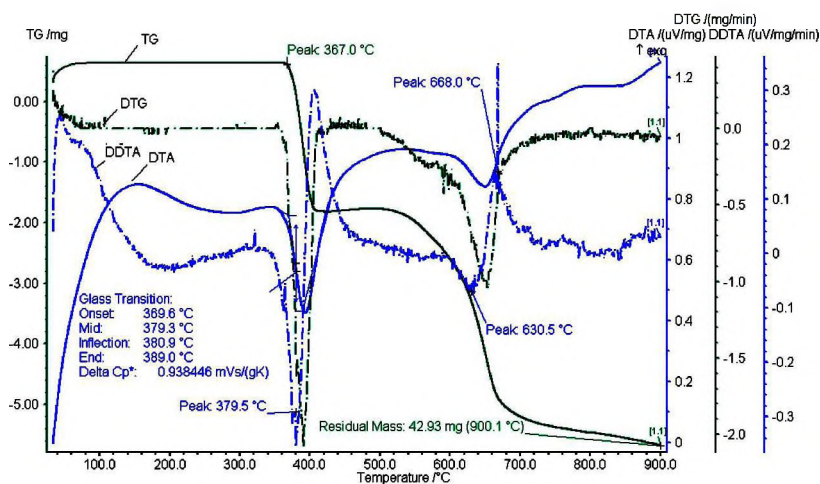


Рисунок 8 – Термогравитограмма технологического арсенат-кальцевого кека в вакууме

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 Казахстан в цифрах: статистический сборник / под ред. А.А. Смаилова. – Алматы: Агентство Республики Казахстан по статистике, 2009. – 398 с.
- 2 Промышленность Казахстана и его регионов 2006-2008: статистический сборник. – Астана, 2009. – С. 245.
- 3 Технология обезвреживания мышьяксо-держащих отходов: отчет о НИР / КазНТУ имени К.И. Сатпаева, – Алматы, 2012 – С. 112. – Инв. № 0212РК01909.
- 4 Luganov V.A., Chepushtanova T.A. Arsenic bearing waste treatment. 4th International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation. Porto, Portugal. September 10-13, 2012. – P. 693-698.
5. Chepushtanova T.A., Kilibayev E.O., Mamyrbayeva K.K., Gyseinova G.D., Luganov V.A. The technology of arsenic bearing materials sulfidizing // Proceedings of XV Balkan mineral processing congress. June

12-16, 2013 Sozopol, Bulgaria. Vol. II. – 817-821.

6. Chepushtanova T.A., Luganov V.A., Mamyrbayeva K., Mishra B. Mechanism of Nonoxidizing and Oxidative Pyrrhotites Leaching // *Minerals & Metallurgical Processing Journal*. August 2012. Vol. 29 № 3. – P. 159-164.

7 Twidwell L.G., McCloskey J.W. Removing arsenic from aqueous solution and long-term product storage // *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society* – 2011 – V. 63. – № 8 – P. 94-100.

8 Hemda Garelick, Agnieszka Dybowska, Eugenia Valsami-Jones, Nicholas Priest. Remediation Technologies for Arsenic Contaminated Drinking Waters // *Journal of Soils and Sediments* – 2005 – V. 5. – № 3. – P. 182-190.

9 Deoraj Caussy, Nicholas D. Priest. Introduction to Arsenic Contamination and Health Risk Assessment with Special Reference to Bangladesh // *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* – 2010 – V. 197. – № 1. – P. 1-15.

10 Келнер Р., Мерме Ж.М., Отто М., Видмер Г.М. Аналитическая химия. Проблемы и подходы. – М.: Мир. 2004. – 652 с.

## REFERENCES

1 Pod red. A.A. Smailova. *Kazakhstan v tsifrah. statisticheskij sbornik. Almaty. Agentstvo Republik of Kazakhstan po statistike*, 2009. 398 (in Russ.)

2 *Promyshlennost' Kazakhstana i ego regionov 2006-2008. statisticheskij sbornik. Astana*, 2009. 245 (in Russ.)

3 *Tekhnologiya obezvrezhivaniya myshyaksod-erzhashchikh otkhodov. Otchet o NIR. KazNTU. Almaty*, 2012. 112. Inv. N 0212PK01909 (in Russ.)

4 Luganov V.A., Chepushtanova T.A. *Arsenic bearing waste treatment. 4th International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation*. September 10-13, 2012. Porto, Portugal. P. 693-698 (in Eng.)

5. Chepushtanova T.A., Kilibayev E.O., Mamyrbayeva K.K., Gyseinova G.D., Luganov V.A. *The technology of arsenic bearing materials sulfidizing. Proceedings of XV Balkan mineral processing congress*. June 12-16, 2013 Sozopol, Bulgaria. Vol. II. 817-821 (in Eng.)

6. Chepushtanova T.A., Luganov V.A., Mamyrbayeva K., Mishra B. *Mechanism of Nonoxidizing and Oxidative Pyrrhotites Leaching. Minerals & Metallurgical Processing Journal*. August 2012. Vol. 29. 3. P. 159-164 (in Eng.)

7 Twidwell L.G., McCloskey J.W. *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 2011, 63, 8, 94-100 (in Eng.)

8 Hemda Garelick, Agnieszka Dybowska, Eugenia Valsami-Jones, Nicholas Priest. *Journal of Soils and Sediments*, 2005, 5, 3, 182-190 (in Eng.)

9 Deoraj Caussy, Nicholas D. Priest. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 2010, 197, 1, 1-15 (in Eng.)

10 Kelner R., Merme Zh.M., Otto M., Vidmer G.M. *Analiticheskaya khimiya. Problemy i podkhody. M. Mir*. 2004. 652 (in Russ.).

## ТҮЙІНДЕМЕ

Технологиялық және синтезделген кальций арсенатының термиялық ыдырау механизмі анықталды. Үлгінің макроскопиялық және микроскопиялық қасиеттеріне талдау жүргізу нәтижелері арсенат-кальцийлі күйіндінің және синтезделген кальций арсенаты түйіршіктің өлшемі 1,25-0,92 мм екендігін көрсетті. Технологиялық кальций арсенатты күйіндіні ауа, азот және вакуум атмосферасында термогравиметриялық зерттеулер негізінде 380-490 °C температуралар аралығында кристаллизациялық ылғалдың жоғалуы мен кальций ортоарсенатының дегидратациялық процесі жүретіні анықталды. Одан әрі температура жоғарылағанда сәйкес  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  және  $\text{CaCO}_3$  қосылыстарының ыдырау процесі де жоғарылайды. Синтезделген кальций арсенатын рентгенографиялық талдауы алынған үлгілердің кальций арсенатына  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  сәйкес келетіндігін көрсетті. «Южполиметалл» ЖАҚ-да зиянсыз өнімді алудың технологиялық процесі үшін берілген үлгілерге толығымен физика-химиялық әдістермен талдау жүргізілді.

**Түйінді сөздер:** мышьяк, арсенат-кальцийлі сүзінді, физика-химиялық зерттеулер, синтез, термогравиметриялық талдау.

## SUMMARY

The mechanism of technological and synthesized calcium arsenate thermal decomposition was established. The analysis of the macroscopic and microscopic properties of the samples showed, that the grain size of the calcium arsenate cake and synthesized calcium arsenate is 1.25-0.92 mm. By thermogravimetric study of technological calcium arsenate cake in an air, nitrogen atmosphere and in vacuum it was found that in the temperature range of 380-490 °C the dehydration process of calcium orthoarsenates proceeds with loss of crystallization water. At the following heating concomitant compounds –  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and  $\text{CaCO}_3$ , decomposing processes were developed. The results of X-Ray proved the identity of obtained samples to calcium arsenate  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . It was completed wide range of physical and chemical methods of analysis of initial samples of «Uzhpolymetal» JSC for subsequent technological process for arsenic products neutralization.

**Keywords:** arsenic, arsenate-calcium cake, physical-chemical research, synthesis, thermal analysis.

Поступила 14.11.2014