

Х.Б. Омаров, З.Б. Абсат, С.К. Алдабергенова, Н.Ж. Рахимжанова, А.А. Музаппаров

*Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Казахстан
(E-mail: asylbek77794@mail.ru)*

Использование оксида хрома (VI) в качестве сорбента мышьяка из кислых медьсодержащих растворов

В статье представлены результаты экспериментов очистки медного электролита от мышьяка оксидом хрома (VI) с использованием вероятностно-детерминированного планирования на четырех уровнях. Помимо этого была произведена математическая обработка результатов и рассчитаны коэффициенты корреляции и их значимости для частных зависимостей степеней осаждения мышьяка. Приведены графические зависимости степени осаждения мышьяка от исследуемых факторов, выведено обобщённое уравнение Протодьяконова. Определены оптимальные условия проведения процесса осаждения мышьяка оксидом хрома (VI). Кратность дозировки осадителя 4; отношение осадителя к мышьяку 2,5:1; температура проведения процесса 25 °С; концентрация серной кислоты в электролите 200 г/л; время проведения процесса осаждения 15 мин. Показано, что оксид хрома (VI) удаляет мышьяк из медного электролита на 54,25 % при начальной концентрации 9,83 г/л.

Ключевые слова: мышьяк, оксид хрома (VI), сорбент, медь, электролит, вероятностно-детерминированное планирование эксперимента, степень осаждения мышьяка.

Введение

К настоящему времени в Казахстане накоплено более 20 млрд т промышленных отходов, из них техногенные отходы (забалансовые руды, отвалы, хвосты обогащения) предприятий цветной металлургии составляют 10,1 млрд т, а черной — 8,7 млрд т. Только за период отработки рудных месторождений на Рудном Алтае в настоящее время скопилось 360 млн т твердых отходов горнометаллургического производства, в которых содержится около 2 млн т меди, свинца, цинка и около 120–130 т золота [1].

Наибольшую часть техногенных отходов цветной металлургии составляют отходы переработки и обогащения меди, которые представляют собой нерастворимые формы соединений тяжелых металлов и неметаллов, однако преимущественно преобладают соединения мышьяка, которые негативно влияют на окружающую среду [2].

Мышьяк в виде различных соединений достаточно широко распространен в природе, входя в сопутствующие минеральные ассоциации медных руд и руд благородных металлов, при обогащении и металлургической переработке концентрируется в хвостах, промежуточных и отвальных продуктах. Концентрируясь в медном электролите, который подвергается захоронению, мышьяк попадает в почву, тем самым делая почву непригодной для сельского хозяйства, также через почву существует риск попадания мышьяка в грунтовые и сточные воды [3].

Вредное воздействие мышьяка сказывается не только на окружающей среде, но и на ухудшении товарной меди. Соединения мышьяка концентрируются в медном электролите, который используется в процессе рафинирования меди, значительно ухудшает механические, физические и химические свойства товарной меди [4].

Экспериментальная часть

Изучение возможности извлечения мышьяка из медного электролита с использованием оксида хрома (VI) в качестве сорбента является перспективным направлением. Объект исследования — медный электролит корпорации «Казахмыс».

Известно, что способ очистки медного электролита от мышьяка нерастворимым оксидом хрома (VI) экономически выгоден при низкой кислотности электролита (25–60 г/л серной кислоты). Однако в заводских условиях концентрация серной кислоты в медном электролите не менее 200 г/л, что предопределяет ее предварительную нейтрализацию в известных способах переработки технологических растворов медного производства. В связи с этим применение оксида хрома (VI) с целью осаждения мышьяка из медного электролита представляет собой большой теоретический и практический интерес [3].

Исследования проводили по методике вероятностно-детерминированного планирования эксперимента с использованием пятифакторной матрицы на четырех уровнях. В данном методе в качестве структурной основы используются латинские квадраты, где обозначаются координаты 16 экспериментов (для 5-факторной матрицы на 4 уровнях). Преимуществом дробного факторного эксперимента является сокращение необходимого числа экспериментов. Применение такого планирования эксперимента гарантирует статистическую равноценность выборки результатов на каждый уровень соответствующего фактора. Каждая строка представляет собой конкретные условия эксперимента. После проведения экспериментов проводится выборка результатов на точечные зависимости. Далее можно приступать к расчетам по алгебраическому описанию точечных зависимостей. Проверка адекватности зависимостей проводилась с использованием коэффициента корреляции:

$$R = \sqrt{1 - \frac{(N-1) \sum_1^N (y_s - y_m)^2}{(N-K-1) \sum_1^N (y_s - y_{cp})^2}} > 0,66,$$

где N — число описываемых точек; K — число действующих факторов; y_s — экспериментальное значение результата; y_m — теоретическое значение; y_{cp} — среднее экспериментальное значение.

Значимость коэффициента корреляции определялась неравенством

$$t_R = \frac{R\sqrt{n-k-1}}{1-R^2} > 2.$$

Статистическое описание частных зависимостей представлено обобщённым уравнением Протодьяконова

$$y_{II} = \frac{\prod_{i=1}^k y_i}{y_{cp}^{k-1}},$$

где y_{II} — многофакторная функция Протодьяконова; y_i — частные функции; k — число факторов; y_{cp} — среднее значение всех учитываемых результатов эксперимента [5].

Результаты и обсуждения

Для исследования процессов осаждения мышьяка оксидом хрома (VI) были проведены опыты по вероятностно-детерминированному планированию эксперимента на четырех уровнях. В качестве факторов взяты: Сг:As (x_1) (1:1; 1,5:1; 2:1; 2,5:1); температура, °С (x_2) (25, 40, 50, 60); концентрация серной кислоты $C_{H_2SO_4}$, г/л (x_3) (120, 150, 175, 200); продолжительность опыта, t , мин (x_4) (15, 30, 45, 60) и кратность дозировки осадителя (КДО) (x_5) (1, 2, 3, 4). Выбор данных факторов и их диапазон объясняется тем, что данные факторы создают наиболее оптимальные условия для осаждения мышьяка из медного электролита и высокую воспроизводимость экспериментов.

Условия и результаты опытов осаждения мышьяка оксидом хрома (VI) приведены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

План-матрица и результаты пятифакторного эксперимента на четырех уровнях осаждения мышьяка оксидом хрома (VI)

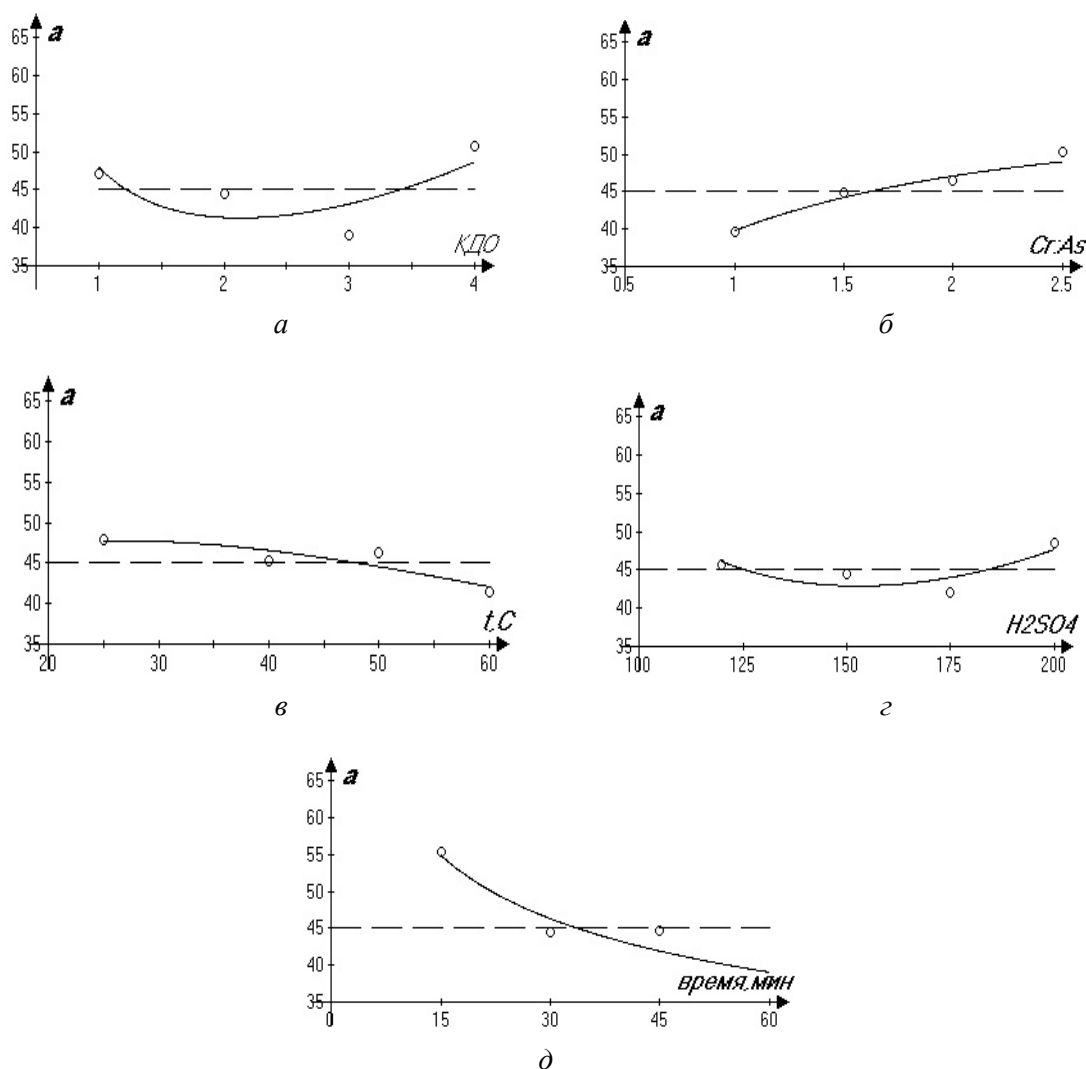
№ п/п	Отношение Сг:As (x_1)	t , °С (x_2)	$C_{H_2SO_4}$, г/л (x_3)	τ , мин (x_4)	КДО (x_5)	α_s , As, %
1	2	3	4	5	6	7
1	1:1	25	120	15	1	54,25
2	1,5:1	40	150	30	1	38,20
3	2:1	50	175	45	1	40,05
4	2,5:1	60	200	60	1	36,50
5	1:1	40	175	60	2	32,00
6	1,5:1	25	200	45	2	39,85
7	2:1	60	120	30	2	34,75
8	2,5:1	50	150	15	2	33,40
9	1:1	50	200	30	3	35,60
10	1,5:1	60	175	15	3	38,90

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
11	2:1	25	150	60	3	25,60
12	2,5:1	40	120	45	3	33,75
13	1:1	60	150	45	4	39,80
14	1,5:1	50	120	60	4	42,00
15	2:1	40	200	15	4	35,35
16	2,5:1	25	175	30	4	51,90

Исходя из полученных данных степени осаждения мышьяка, приведенных в таблице 1, можно определить наиболее оптимальные условия, при которых наблюдается наибольшая степень осаждения мышьяка оксидом хрома (VI). При отношении осадителя к мышьяку 1:1, температуре 25 °С, концентрации серной кислоты 120 г/л, времени 15 мин и кратности дозировки, равной одному, степень осаждения мышьяка достигает 54,25 %.

В результате проведенной выборки данных получены частные зависимости степени осаждения мышьяка от перечисленных факторов и рассчитаны теоретические значения, которые приведены на рисунке.



a — кратность дозирования осадителя; $б$ — соотношение Cr:As; $в$ — температура;
 $г$ — содержание серной кислоты (г/л); $д$ — время процесса

Рисунок. Частные зависимости степени осаждения мышьяка от исследуемых факторов

С увеличением добавляемого сорбента степень извлечения мышьяка повышается (рис., б), что можно объяснить увеличением количества, а соответственно поверхности адсорбента. Также можно наблюдать понижение pH раствора при использовании в качестве адсорбента оксида хрома (VI) при соотношении Cr:As, равном 2,0:1, что связано с основными свойствами оксида хрома (VI) и нейтрализацией части серной кислоты оксидом хрома.

Увеличение температуры снижает степень осаждения мышьяка при использовании оксида хрома (VI), что связано с тем, что хром в кислой среде устойчив в виде хромовой кислоты (рис., в).

При использовании в качестве осадителя оксида хрома (VI) степень осаждения мышьяка снижается (рис., г) с увеличением концентрации до 120 г/л, затем значительно возрастает с повышением концентрации серной кислоты до 200 г/л. Оксид хрома (VI) является сильным окислителем и в растворе образует кислоту H_2CrO_4 . Вероятно, мышьяк восстанавливается до As (III), и осаждение снижается. Также образовавшиеся хромовые кислоты (III) образуют сульфат хрома (III), а после мышьяк соосаждается совместно с сульфатом хрома (III).

С увеличением продолжительности процесса (рис., д) наблюдается снижение степени осаждения при использовании в качестве сорбента оксида хрома (VI). После 30 мин снижение заметно до 5 %. Данное обстоятельство, вероятно, связано с тем, что сульфатом хрома мышьяк извлекается преимущественно соосаждением сульфатом хрома.

С увеличением способа подачи оксида хрома (VI) повышается кислотность (рис., а), что приводит к снижению степени извлечения мышьяка, однако дальнейшее увеличение способа подачи с 2 до 4 приводит к значительному возрастанию степени осаждения мышьяка с 30 до 43 %.

Данные результаты показывают, что при использовании оксида хрома (VI) более вероятно соосаждение мышьяка с сульфатом хрома, то есть идет уменьшение степени осаждения мышьяка из-за протекания конкурирующей реакции образования сульфата хрома.

Для каждой из частных зависимостей степени осаждения мышьяка от различных факторов подобрано алгебраическое описание, рассчитаны их коэффициенты корреляции и значимости по методике, предложенной М.М. Протодяконовым [5] (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Коэффициенты корреляции (R) и их значимости (t_R) для частных зависимостей степени осаждения мышьяка оксидом хрома (VI)

Функция	R	t_R	Значимость
$\alpha(X_1) = 35,12e^{0,3113X_1} X_1^{-0,6631}$	0,583	1,251	Незначима
$\alpha(X_2) = 43,25e^{-0,08359X_2} X_2^{0,3639}$	0,989	61,6713	Значима
$\alpha(X_3) = 22,67e^{-0,01156X_3} X_3^{0,3204}$	0,828	3,727	Значима
$\alpha(X_4) = 1880000e^{0,01737X_4} X_4^{-2,653}$	0,706	1,987	Незначима
$\alpha(X_5) = 106,8X_5^{-0,2458}$	0,938	11,096	Значима

Статистическое описание частных зависимостей представлено обобщённым уравнением Протодяконова. Для осаждения мышьяка оксидом хрома (VI):

$$\alpha = \frac{43,25e^{-0,08359X_2} X_2^{0,3639} \cdot 22,67e^{-0,01156X_3} X_3^{0,3204} \cdot 106,8X_5^{-0,2458}}{2038,956}$$

Тип используемого среднего значения — геометрический, $R = 0,785$, $t_R = 7,0857$. Итоговое уравнение может быть упрощено перемножением коэффициентов частных зависимостей, однако при компьютерной обработке в упрощении необходимости нет.

С целью идентификации мышьяка в твердых осадках опытов осаждения мышьяка оксидом хрома (VI) проведен их анализ на лазерном атомно-эмиссионном спектрометре СПЕКС ЛАЭС МАТРИКС, ИК-спектроскопией, ДТА-анализом, электронно-микроскопическое исследование было проведено на растровом электронном микроскопе MIRA 3 фирмы TESCAN, которые подтвердили наличие мышьяка в труднорастворимой арсенатной форме.

Выводы

Изучив полученные результаты анализов, можно увидеть, что присутствие мышьяка в испытуемых пробах и твердых осадках полностью подтверждается. Однако количество мышьяка в испытуемых пробах значительно меньше, чем в твердых осадках, это в свою очередь дает экспериментальное обоснование проведенных нами опытов на осаждение мышьяка оксидом хрома (VI), то есть часть мышьяка, находящегося в начальном растворе электролита, было осаждено указанным выше сорбентом оксидом хрома (VI).

Предложенный способ осаждения мышьяка оксидом хрома (VI) удаляет мышьяк из медного электролита на 54 %, данный способ отличается простотой технологического исполнения, дешевизной проведения процесса, а также высокой реакционной способностью указанного выше сорбента, поэтому способ может быть беспрепятственно применен в промышленном масштабе.

Список литературы

- 1 Сергей С. Медные проблемы цветной металлургии / С. Сергей // Kazakhstan: сб. науч. тр. — 2010. — № 3. — С. 1.
- 2 Water, Air and Soil Pollution // An International Journal of Environmental pollution. — 2008. — Vol. 193, Iss. 1. — P. 65–78.
- 3 Козлов В.А. Способ рудоподготовки сульфидно-окисленных медных алюмосиликатных руд для выщелачивания / В.А. Козлов, Ю.А. Мартыанов, А.М. Алимжанова, Г.К. Малдыбаев, М.С. Акбаров // Патент. — Республика Казахстан: 2014. — № (19)KZ(13)B(11)29776. — С. 2.
- 4 Дмитриев В.Т. Способ получения высококачественной меди / В.Т. Дмитриев, Г.А. Боярских, С.В. Дмитриев, Э.В. Горшков // Патент. — Российская Федерация, 2012. — № 2455374. — С. 2.
- 5 Малышев В.П. Вероятностно-детерминированное отображение экспериментов / В.П. Малышев. — Алматы: Ғылым, 1994. — С. 15–30.

Х.Б. Омаров, З.Б. Әбсат, С.К. Алдабергенова, Н.Ж. Рахимжанова, А.А. Музаппаров

Хром тотығын (VI) мысты қышқылды ерітінділерінен күшәладан тазартуға қолдану

Мақалада төрт деңгейлі ықтималды-жоспарлау әдісін қолдану барысында мыс электролитін хром тотығымен (VI) күшәладан тазарту нәтижелері келтірілген. Сонымен қатар нәтижелердің математикалық есептеулері, күшәланың тұну дәрежелерінің меншікті тәуелділіктері, олардың корреляция коэффициенттері, маңыздылықтары, зерттелетін факторларынан күшәланы тұндыру дәрежелерінің тәуелділіктері, Протодьяконов жалпыланған теңдеуі есептелген. Хром тотығының (VI) күшәладан тазарту үрдісінің қолайлы жағдайлары анықталған: тұнбаның қосылу реттілігі 4; тұнбаның күшәлаға қатынасы 2,5:1; үрдістің өткізу температурасы 25 °С; электролиттегі күкірт қышқылының концентрациясы 200 г/л; тұндыру үрдісінің уақыты 15 мин. Мыс электролитінен бастапқы күшәланың концентрациясы 9,83 г/л болған жағдайда хром тотығымен (VI) күшәладан тазартуын 54,25% дейін жеткізуге болады.

Кілт сөздер: күшәла, хром тотығы (VI), сорбент, мыс, электролит, ықтималды-жоспарлау әдісі, күшәланың тұну дәрежесі.

Kh.B. Omarov, Z.B. Absat, S.K. Aldabergenova, N.Z. Rakhimzhanova, A.A. Muzapparov

Use of the chrome (VI) oxide as a sorbent of arsenic from sour copper-containing solutions

In article results of clearing of copper electrolyte from arsenic with chromium (VI) oxide by using of stochastic and determinated design of experiment, at four levels are presented, optimum conditions of carrying out of process are defined. In addition, it was carried out mathematical processing of results and calculated correlation coefficients and their significance for private dependency of arsenic deposition powers, as in the article the image depending on the degree of deposition of arsenic from the studied factors derived generalized Protodyakonov's equation. The optimal process conditions: precipitant dosage rate 4; precipitant relation to an arsenic 2.5:1; process temperature 25 °C; concentration of sulfuric acid in electrolyte 200 g/l; time of the

process 15 min. It is shown that chrome (VI) oxide deletes arsenic from copper electrolyte on 54,25 % at initial concentration 9.83 g/l.

Keywords: Arsenic, chrome (VI) oxide, a sorbent, copper, the electrolit, stochastic determined design of experiment, degree of deposition of arsenic.

References

- 1 Sergey, S. (2010). Mednye problemy tsvetnoi metallurgii [Copper problems of nonferrous metallurgy]. *Kazakhstan*, Almaty, 3, 1 [in Russian].
- 2 Water, Air and Soil Pollution (2008). *An International Journal of Environmental pollution*, 193(1), 65–78.
- 3 Kozlov, V.A., Martyanov, Yu.A., Alimzhanova, A.M., Maldybayev, G.K., & Akbarov M.S. (2014). Sposob rudopodgotovki sulfidno-okislennykh mednykh aliumosilikatnykh rud dlia vyshchelachivaniia [The method of preparation of sulphide-oxidized aluminosilicate copper ores for leaching]. *Patent. Respublika Kazakhstan — Patent. Republic of Kazakhstan*, № (19)KZ(13)B(11)29776 [in Russian].
- 4 Dmitriyev, V.T., Boyarskih, G.A., Dmitriyev, S.V., & Gorshkov, E.V. (2012) Sposob polucheniia vysokokachestvennoi medi [Way of receiving high-quality copper]. *Patent. Rossiiskaia Federatsiia — Patent. Russian Federation*, № 2455374.
- 5 Malyshev, V.P. (1994) *Veroiatnostno-determinirovanoe otobrazhenie eksperimentov — The stochastic and determined display*, Almaty: Gylm [in Russian].