

УДК 669.778 : 504.064

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-1-16-25>

Научная статья

Research article



## Утилизация сульфидно-мышьяковистого кека

Д.О. Новиков, Л.И. Галкова, Г.И. Мальцев

Институт металлургии УрО РАН

620016, Россия, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101

✉ Дмитрий Олегович Новиков (dm93nvk@gmail.com)

**Аннотация:** При переработке сульфидных медно-цинковых концентратов на медеплавильных заводах образуются сульфидно-мышьяковистые кеки, подлежащие утилизации. Для решения глобальной экологической проблемы мышьяка в металлургической и горнодобывающей отраслях промышленности он должен быть надежно сконцентрирован и иммобилизован в технологических потоках с последующим удалением отходов. Сплавление мышьяковистого кека с элементной серой приводит к образованию стекловидных сульфидов, которые менее токсичны в сравнении с дисперсным порошкообразным кеком, однородны и обладают компактной формой. Продукт сплавления представлен нестехиометрическим сульфидом мышьяка, близким по составу к  $As_2S_5$ . Высокая химическая устойчивость стеклообразных сульфидов мышьяка подтверждается результатами выщелачивания по методике TCLP. Продукты сплавления имеют в 100 раз меньшую растворимость по сравнению с исходным кеком. Достижение растворимости мышьяка в сплаве ниже пороговой концентрации ( $5 \text{ мг/дм}^3$ ) позволяет рекомендовать утилизацию мышьяковистого кека способом сплавления его с элементной серой. Продукты сплавления относятся к неопасным отходам и пригодны для длительного хранения. Изучены состав и структура сплавов кека с железным порошком. В сплавленных образцах выявлены новые соединения переменного состава: арсениды и сульфиды железа, сульфиды мышьяка и арсениды. Исследования показали, что продукты сплавления с железом обладают растворимостью в 10–15 раз меньшей, чем соединения мышьяка в исходном кеке, но выше пороговой концентрации по методике TCLP. Поэтому сплавление с железом не может быть рекомендовано к практическому использованию для утилизации мышьяковистых кеков.

**Ключевые слова:** мышьяк, сера, железо, арсениды, сульфиды, оксиды, структура, состав, спекание, выщелачивание, кек, химический анализ, концентрация

**Благодарности:** Работа выполнена по государственному заданию ИМЕТ УрО РАН (№ госрегистрации темы: 122020100404-2) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Урал-М».

**Для цитирования:** Новиков Д.О., Галкова Л.И., Мальцев Г.И. Утилизация сульфидно-мышьяковистого кека. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2023; 29 (1): 16–25. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-1-16-25>

## The disposal of sulfide-arsenic cake

D.O. Novikov, L.I. Galkova, G.I. Maltsev

Institute of Metallurgy of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

101 Amundsen str., Ekaterinburg, 620016, Russia

✉ Dmitrii O. Novikov (dm93nvk@gmail.com)

**Abstract:** When processing sulfide copper-zinc concentrates at copper smelters, sulfide-arsenic cakes are formed, which are subject to disposal. To solve the global environmental problem of arsenic in the metallurgical and mining industries, it must be reliably concentrated and fixed in technological flows with subsequent waste disposal. The fusion of arsenic cake with elemental sulfur leads to the formation of vitreous sulfides, which are less toxic in comparison with dispersed powdered cake, homogeneous and compact in shape. The fusion product is represented by non-stoichiometric arsenic sulfide, similar in composition to  $As_2S_5$ . The high chemical stability of glassy arsenic sulfides is confirmed by the results of leaching by TCLP method. The fusion products have 100 times lower solubility compared to the initial cake. Achieving the solubility of arsenic in the alloy below the threshold concentration ( $5 \text{ mg/dm}^3$ ) makes it possible to recommend the disposal of arsenic cake by fusing it with elemental sulfur. The fusion products belong to non-hazardous waste and are suitable for long-term storage. The composition and structure of cake fusions with iron powder have been studied. New compounds of variable composition were identified in the fused samples: arsenides and sulfides of iron, arsenic sulfides and arsenopyrites. Studies have shown that the products of fusion with iron have a solubility

©2023 г. Д.О. Новиков, Л.И. Галкова, Г.И. Мальцев

10–15 times lower than the arsenic compounds in the initial cake but above the threshold concentration as per TCLP method. Therefore, fusion with iron cannot be recommended for practical use for the disposal of arsenic cakes.

**Key words:** arsenic, sulfur, iron, arsenides, sulfides, oxides, structure, composition, sintering, leaching, cake, chemical analysis, concentration

**Acknowledgments:** The work was performed under the Comprehensive Program of Fundamental Research of UrB RAS (project No. AAAA-A18-118012590113-6) using the equipment of Collective Use Center “Ural-M” under IMET of the UrB RAS.

**For citation:** Novikov D.O., Galkova L.I., Maltsev G.I. The disposal of sulfide-arsenic cake. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2023; 29 (1): 16–25. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-1-16-25>

## Введение

При переработке сульфидных медно-цинковых концентратов на медеплавильных заводах образуются сульфидно-мышьяковистые кеки, подлежащие утилизации. Для решения глобальной экологической проблемы мышьяка в металлургической и горнодобывающей отраслях промышленности он должен быть надежно сконцентрирован и иммобилизован в технологических потоках с последующим удалением отходов. Сочетание недорогих и селективных методов физико-химической обработки — таких, как ионный обмен, выщелачивание, осаждение, фильтрация и адсорбция, наряду с биологическими методами, может быть безопасной альтернативой для удаления мышьяка из жидких и твердых продуктов, подлежащих очистке [1]. Стадия иммобилизации мышьяка может быть выполнена гидрометаллургическими и пирометаллургическими методами. Начальным этапом фиксации мышьяка является окисление As(III) как для удаления мышьяка, так и для стабильности его конечных остатков. Обычно As(V) осаждается с использованием гидрометаллургических процессов, состоящих из нейтрализации известью, осаждения сульфидов, совместного осаждения мышьяка ионами железа, в том числе скородита  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . В пирометаллургических методах мышьяк и сера улавливаются с помощью фиксирующего агента — солей кальция и железа — для получения стабильного остатка [2].

Выделение мышьяка из твердой фазы возможно окислительным выщелачиванием под щелочным давлением (2,5 моль/дм<sup>3</sup> NaOH,  $p(\text{O}_2) = 0,5$  МПа,  $t = 120$  °С, Ж : Т = 4,  $\tau = 3$  ч) и восстановлением в растворе арсената  $\text{AsO}_4^{3-}$  до арсенита  $\text{AsO}_2^-$  диоксидом серы на ~93 % (рН = 4,  $t = 30$  °С,  $Q(\text{SO}_2) = 60$  см<sup>3</sup>/мин,  $\tau = 2,5$  ч) [3]. Возможно выщелачивание  $\text{As}_2\text{O}_3$  на 89 % раствором 100 г/дм<sup>3</sup>  $\text{Na}_2\text{S}$  при Ж : Т = 6,  $t = 80$  °С вместе с его осаждением  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , когда 99,93 % мышьяка удаляется в виде аморфного арсената железа при рН = 4,8, молярном соотношении  $\text{Fe}^{3+}/\text{As} = 5$  и  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{As} = 4$  [4]. Исследования на

границе «осадок—вода» позволяют предположить, что удаление As из поверхностных и глубоких слоев связано с адсорбцией As(V) оксидами Fe и образованием осадка и/или адсорбцией сульфидами Fe соответственно [5]. Мышьяк, адсорбированный на гидратированном оксиде железа (НФО), может вновь перейти в раствор в результате биореактивированного восстановительного растворения НФО при почти нейтральном рН с соответствующим окислением органического вещества [6]. Арсенаты кальция также нестабильны и подвержены трансформации. При нейтрализации CaO с различными соотношениями Ca/As при рН = 7–12 в присутствии атмосферного CO<sub>2</sub> образуются различные типы кристаллического арсената кальция, определяющие устойчивость  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ . При повышении значений рН с 8 до 10–12 растворимость мышьяка возрастает [7].

При сульфатировании богатых гематитом кальцинов (56–62 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) серной кислотой получен раствор сульфата железа (13,4 г/дм<sup>3</sup> Fe и 2,3 г/дм<sup>3</sup> As), использованный для осаждения мышьяка на ~99,8 % из сточных вод (с 1583,4 до 5,3 мг/дм<sup>3</sup> As). Носителями мышьяка являлись арсенат/арсениты железа (алюминия) или кальция (до 72,8 % As), а также оксигидроксиды железа [8]. Аморфный, в большей степени, чем кристаллический, трисульфид мышьяка ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) нестабилен в щелочных и окислительных условиях. Выделение мышьяка в форме арсенита, который впоследствии окисляется до арсената, и серы в виде тиосульфата с переходом в сульфат путем окисления и диспропорционирования возрастает с повышением рН, концентрации растворенного кислорода и температуры [9].

Выщелачивание мышьяка из хвостов Zn—Pb-шахт усиливалось в большей степени в кислых, чем в щелочных, условиях и возрастало при увеличении соотношения Ж : Т и продолжительности контакта хвостов с водой, достигая максимума для образцов с размерами частиц 500–600 и

150–250 мкм [10]. Для выделения из возгонов свинцового завода 98,2 % мышьяка использовалось кислотное выщелачивание в сочетании с окислением под давлением ( $100 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ ,  $p(\text{O}_2) = 2,5 \text{ МПа}$ ,  $t = 170 \text{ }^\circ\text{C}$ , Ж : Т = 10,  $\tau = 2,5 \text{ ч}$ ,  $\omega = 500 \text{ об/мин}$ ) [11]. Впрыск адсорбента на основе кальция в дымовые газы может обеспечить высокую эффективность удаления мышьяка. Дальнейшее развитие перспективных адсорбентов, устойчивых к высокотемпературному спеканию и дезактивации, вызванной конкурентной адсорбцией кислых газов, имеющих большую удельную площадь поверхности, недорогих, отделяемых и пригодных для вторичной переработки, должно стать основным направлением будущих исследований [12].

Арсенат мышьяка ( $2 \text{ мг/дм}^3$ ) на ~85 % сорбируется из водных растворов на  $0,3 \text{ г/дм}^3 \text{ CuFe}_2\text{O}_4$  в течение 90 мин при  $\text{pH} = 7$  [13]. Недорогое химическое соединение — гидроксил-яичная скорлупа (ES-OH) — удаляет мышьяк из водных растворов менее чем за 15 мин с описанием процесса моделью псевдотортого порядка и максимальной адсорбцией As в  $529 \text{ мг/дм}^3$  по изотерме Ленгмюра. Механизм удаления As с помощью ES-OH обусловлен осаждением владимирита  $\text{Ca}_5(\text{HAsO}_4)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , за которым следуют слабые электростатические взаимодействия между осадком и арсенат-ионами [14].

Пирометаллургический метод обжига использован для обработки пыли с добавлением серной кислоты и битума, для восстановления As(V) и окисления сульфидов мышьяка (расход  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,2 \div 0,3 \text{ г/г}$ , 5 % угля,  $t = 300 \div 400 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 2 \div 3 \text{ ч}$ ). Около 98 % As возгонялось, содержание As в остатке снизилось до 0,57 %. В конечном итоге мышьяк был извлечен в виде  $\text{As}_2\text{O}_3$  с высокой чистотой ~99,1 % [15].

Физическое и химическое выветривание обогащенных мышьяком промышленных отходов может привести к мобилизации и рассеиванию загрязненных отложений в окружающих производственных зонах жилых районах с риском хронического воздействия мышьяка на людей. В отложениях ртутного рудника (фракция  $\leq 250 \text{ мкм}$ ) содержание мышьяка составляет 114–678 мг/кг [16]. Самая высокая биологическая доступность As (19–32 %) установлена для фракции мелких частиц ( $< 53 \text{ мкм}$ ), представленных, в основном, кристаллическими (30–73 %) и аморфными (9–59 %) оксигидроксидами Fe/Al [17]. Метаболическая активность микроорганизмов была основной причиной трансформации и мобилизации мышьяка в

составе отходов на полигонах. Арсенат восстанавливается до арсенита и дополнительно метилируется до моно- (ММА) и диметиларсина (DMA), что снижает общее содержание мышьяка в процессе захоронения отходов, но облегчает его выход в жидкую фазу в форме арсенита, ММА и DMA [18]. Исследованы отложения в пруду для сброса отходов металлургического производства. Определено содержание соединений мышьяка, растворимых в воде, HCl и NaOH. Установлено, что окисление As(III) и процессы сорбции и осаждения As(V) протекают при растворении. Содержание водорастворимого As не превышает 7,4 % от общего As в осадках, As(III) ниже 7,4 % от содержания извлеченного As. Основная масса соединений мышьяка (~78 % As) растворяется в 2 М HCl, As(V) составляет ~94 % экстрагированного мышьяка [19].

Для стабилизации As использовали две различные добавки, а именно комбинацию кальцита и сульфата железа (CC + Fe(III)) и побочный продукт, полученный при переработке шлаков соли алюминия (BP— $\text{AlO}_x$ ). При выщелачивании отмечено снижение концентрации растворенного As на 95–98 и 52–79 % соответственно, что приемлемо для хранения отходов шахт на контролируемых полигонах [20]. Для стабилизации в течение года мышьяково-кальциевого остатка (ACR), образующегося при очистке сточных вод, содержащих As, его обрабатывают посредством  $\text{FeSO}_4\text{—H}_2\text{SO}_4$ . В результате при выщелачивании концентрация As уменьшается с 162 до  $1,2 \text{ мг/дм}^3$ . Растворение As стабилизировано образованием устойчивых комплексов Fe—O—As ( $\text{FeAsO}_4 \cdot x\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) [21]. Поверхность нанокремнезема (~18 нм) была модифицирована силановым связующим агентом, содержащим меркаптогруппу и соль железа (II), для получения органическо-неорганического гибрида, содержащего функциональную группу —S—Fe—S (RNS-SFE). При дозировке 3,0 мас.% RNS-SFE он может иммобилизовать биодоступные Pb, Cd и As на 97,1, 85,0 и 80,1 % соответственно. Элементы образуют нерастворимые соединения меркаптометаллов (—S—Pb—S— и —S—Cd—S—) и менее растворимый арсенат железа ( $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2$ ,  $\text{FeAsO}_4$ ), осаждающийся на поверхности нанокремнеземных частиц. Иммобилизованные продукты Pb, Cd и As обладают хорошей устойчивостью к кислотному выщелачиванию [22].

Несмотря на ранее выполненные исследования, остается необходимость разработки новых, относительно недорогих и эффективных способов иммобилизации мышьяка, содержащегося в про-

межуточных продуктах и промышленных отходах. Цель настоящей работы — обоснование метода термической обработки сульфидно-мышьяковистого кека с элементарной серой и железом для снижения растворимости мышьяка в условиях длительного хранения и утилизации.

## Методики и материалы

Химический состав исходных материалов и продуктов взаимодействия определен методами атомно-эмиссионной спектроскопии на спектрометре «Spectroflame Modula S» (Spectro Analytical Instruments GmbH, Германия). Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) образцов проведен на растровом электронном микроскопе EVO 40 XVP (Carl Zeiss, Германия) и энергодисперсионном рентгеновском спектрометре «INCA Energy 350 X-max 80» (Oxford Instruments, Великобритания). Рентгенофазовый анализ (РФА) образцованных продуктов выполнен на дифрактометре «Дрон 2.0» (НПП «Буревестник», г. Санкт-Петербург) с высокотемпературной приставкой УВД-2000 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, фокусировка по Брэггу—Брентано, интервал углов  $2\theta = 15,0 \div 80,0^\circ$ , шаг съемки  $0,02^\circ$ , выдержка 2 с). Для расшифровки рентгенограмм использована база данных ICDD PDF-4 [23].

Для характеристики токсичности отходов использована методика тестирования «Toxicity characteristic leaching procedure» (TCLP) [24, 25], разработанная Агентством по охране окружающей среды США (EPA). Метод основан на выщелачивании твердого образца в условиях, имитирующих нахождение его в отвалах. Выщелачивание вели на платформе перемешивающего устройства в буферном растворе ацетата натрия ( $\text{pH} = 4,93$ ) при соотношении Т : Ж = 1 : 20, скорости перемешивания 30 об/мин и температуре  $25^\circ\text{C}$  в течение 18 ч. После фильтрации в растворе определяли концентрацию мышьяка, которую сопоставляли с таблицей, представленной EPA, содержащей максимальные концентрации токсичного вещества. В настоящее время пороговая концентрация TCLP для мышьяка составляет  $5 \text{ мг/дм}^3$ .

Объектом исследования являлся сульфидно-мышьяковистый кек сернокислотного производства ОАО «СУМЗ» (г. Ревда, Свердловская обл.) состава, %: 55,3 As; 33,6 S; 2,58 Pb; 0,58 Zn; 0,18 Sb; 0,18 Se; 0,16 Cd; 0,097 Cu; 0,064 Fe; 0,034 Si; 0,21 Na [26]. Эксперименты проведены путем сплавления смеси сульфидно-мышьяковистого кека с добав-

ками элементарной серы и железа. В качестве железосодержащего материала использовали минерал пирротин (кусок), сплавленное железо (кусок) и порошкообразное восстановленное железо. Оборудование для сплавления шихты: печь сопротивления с углеграфитовым нагревателем (печь Таммана), трубчатая печь СНОЛ и муфельная печь. Режим сплавления: температура  $370\text{—}500^\circ\text{C}$ , продолжительность 0,25—2,0 ч. Для поддержания инертной атмосферы в печь на поверхность шихты подавали аргон или азот с расходом  $\sim 2 \text{ дм}^3/\text{ч}$ . Расход элементарной серы составил 5—50 %, а железа (порошка) — 50—200 % от массы кека. Шихту тщательно перемешивали и помещали в фарфоровый тигель с крышкой, который устанавливали в разогретую печь. После нагрева шихты до заданной температуры и выдержки в течение контролируемого промежутка времени печь отключали, охлаждали и вынимали тигель. Продукты взвешивали, измельчали до крупности менее 1 мм, анализировали методами рентгенофазового анализа, электронно-микроскопического и рентгеноспектрального микроанализа, а также определяли растворимость As в воде и буферном растворе по методике TCLP.

## Результаты и их обсуждение

Результаты наших исследований микроструктуры и фазового состава сульфидно-мышьяковистого кека подробно описаны ранее [26]. По результатам РФА кек представлен рентгеноаморфным дисперсным сульфидом мышьяка ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ), выявлены рефлексы сульфата свинца —  $\text{PbSO}_4$  и оксида мышьяка —  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Микроанализ частиц кека показал их неоднородность как по структуре, так и по составу. По данным РСМА, в кеке выявлены индивидуальные сульфаты и сульфиды свинца и цинка. В точках локального зондирования установлены фазы, характеризующие агрегаты сложного состава, содержащие сульфиды железа и свинца, мышьяк, цинк, медь, оксид кремния и др. Значительная часть агрегатов содержит нестехиометрические сульфиды мышьяка вида  $\text{As}_2\text{S}_x$ , где  $x = 3,1 \div 3,8$ , с малыми включениями оксидов мышьяка и меди.

Проверка кека на растворимость свидетельствует, что содержание форм мышьяка, растворимых в кислоте, составляет  $19\ 166 \text{ мг/кг}$ , водорастворимых форм —  $132 \text{ мг/кг}$ . Выщелачивание кека в воде/буферном растворе (по методике TCLP) показало, что в жидкой фазе содержится,  $\text{мг/дм}^3$ :  $170/334 \text{ As}$ ;

1200/1240 S; 150/180 Zn; 3,1/0,4 Pb. Полученные данные многократно превышают ПДК мышьяка.

С целью предварительного выбора режима переработки кека проведено термодинамическое моделирование (ТДМ) фазовых превращений при нагреве кека. Расчеты выполнены на 100 кг массы рабочего тела, содержащего, %: 90 As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, 8,7 PbSO<sub>4</sub> и 1,3 CuS, близкого по составу к основе мышьяковистого кека. Результаты ТДМ указывают на существенное влияние температуры на фазовый состав. Происходит трансформация исходных соединений, изменяется форма нахождения металлов. В частности, большая часть As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> переходит в другие сульфиды и оксид мышьяка. При достижении температуры 370–380 °С наиболее значимыми из сформированных фаз являются: AsS, PbS, CuS, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Сера распределяется по соединениям металлов, медь и мышьяк выявлены в одноименных низших сульфидах. В интервале температур 25–500 °С идет последовательный переход As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> в AsS, As<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, As, As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>. Повышение количества As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> можно пояснить взаимодействием



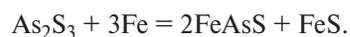
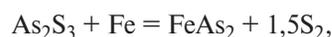
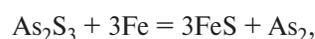
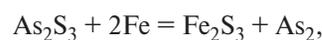
Оценку фазообразования при нагреве рабочего тела в смеси с элементарной серой проводили при ее добавке в количестве 5, 50 и 200 %. При термообработке шихты часть серы переходит в газовую фазу, а другая — реагирует с сульфидом мышьяка при температуре 120–150 °С:



В процессе нагрева шихты наблюдаются снижение количества As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, появление и рост доли других сульфидов — AsS, As<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Увеличение количества вводимой элементарной серы с 5 до 50 % практически не меняет картину, а при ее добавке в

200 % увеличивается переход серы в газовую фазу и снижается количество вновь образованных сульфидов мышьяка. Результаты термодинамического прогноза показали, что оптимальная добавка элементарной серы составляет не менее 5–10 %, что позволяет количественно связать мышьяк в малорастворимое нетоксичное соединение.

Термообработка системы, состоящей из шихты с железом, показала, что железо реагирует с сульфидом мышьяка с образованием вторичных сульфидов. Некоторые из вероятных взаимодействий имеют следующий вид:



Количество соединений Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, FeS<sub>2</sub>, FeAs при прогнозируемых температурах обработки кека 400–450 °С снижается. Соединения FeAs<sub>2</sub>, FeS и AsS к указанным температурам количественно увеличиваются, образуются также нестехиометрический сульфид Fe<sub>0,877</sub>S и арсенипит FeAsS. По результатам ТДМ оптимальное добавление железа (~14 мас.%) приводит к трансформации мышьяк-содержащих фаз кека в арсениды и арсенипиты — минеральные формы, соответствующие критериям химической инертности. Технологические эксперименты по термообработке смеси кека с добавками показали, что после сплавления с серой при температуре 420 °С кек переходит в компактное стеклообразное состояние (рис. 1).

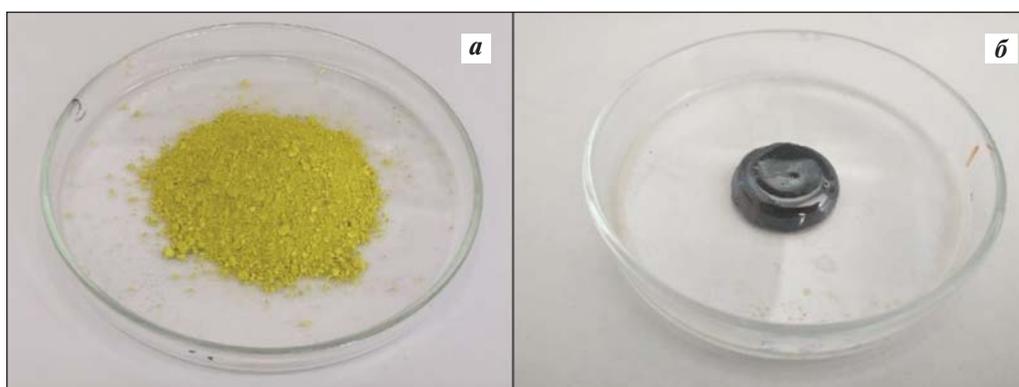


Рис. 1. Вид кека до (а) и после (б) сплавления с серой

Fig. 1. The view of the cake before (a) and after (b) the fusion with sulfur

Таблица 1. Состав фаз образца после сплавления кека с 20 % S (по рис. 2)

Table 1. The composition of the phases of the sample after fusion of the cake with 20 % S (as per Fig. 2)

№ точки	Содержание, мас.%					Состав фаз
	As	S	O	Pb	Zn	
1	50,87	49,13	–	–	–	As <sub>2</sub> S <sub>4,6</sub>
2	48,98	50,52	–	–	0,5	As <sub>2</sub> S <sub>4,6</sub>
3	–	11,98	20,79	67,23	–	PbSO <sub>4</sub>
4	–	12,84	14,97	71,55	0,64	PbS <sub>1,2</sub> O <sub>2,7</sub>
5	50,55	49,45	–	–	–	As <sub>2</sub> S <sub>4,6</sub>
6	22,19	28,48	–	49,33	–	PbAs <sub>1,2</sub> S <sub>3,8</sub>

Согласно выполненным расчетам можно предположить, что с увеличением количества добавленной серы при сплавлении происходит изменение формы существования мышьяка от исходного As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> до As<sub>2</sub>S<sub>5</sub> и As<sub>2</sub>S<sub>7</sub>, что согласуется с результатами термодинамического анализа и РСМА. В точках локального зондирования (рис. 2, табл. 1) выявлены фазы нестехиометрического сульфида мышьяка As<sub>2</sub>S<sub>4,6</sub> и сульфата свинца, в том числе нестехиометрического состава.

Проверка сплавов на токсичность по методике TCLP показала (табл. 2), что небольшая добавка серы (5 %) уменьшает растворимость мышьяка на порядок, а увеличение серы до 20 % снижает растворимость мышьяка ниже пороговой концентрации (3,7–3,3 мг/дм<sup>3</sup>), что позволяет проводить захоронение сплавов без специальных мероприятий.

Для сплавления сульфидно-мышьяковистого кека с железом предварительными опытами установлена температура 400–440 °С, позволяющая

предотвратить потери с возгонами. Термообработку с железом, представленным в разных вариантах, проводили при температуре 400 °С в течение 2 ч. Соотношение железо/кек составило 0,6/1,0, но в опыте с порошковым железом на поверхность реакционной смеси был добавлен слой железа (300 % от смеси).

При термообработке кека в смеси с сульфидом железа Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> (пирротин) на границе с последним (табл. 3) выявлены фазы нестехиометрического

Таблица 2. Результаты выщелачивания образцов после сплавления с серой

Table 2. The results of leaching of samples after fusion with sulfur

Добавка серы, %	Концентрация в растворе, мг/дм <sup>3</sup>	
	As	S
0	70,0	117,0
5	7,2	51,2
20	3,7	52,9
40	3,6	54,7
50	3,3	52,1

Таблица 3. Состав фаз сплава на границе с сульфидом железа

Table 3. The composition of fusion phases at the interface with iron sulfide

Фаза	S, %	Fe, %	Состав фаз
1	41,6	58,4	Fe <sub>7</sub> S <sub>8,7</sub>
2	42,19	57,81	Fe <sub>7</sub> S <sub>9</sub>
3	43,53	56,47	Fe <sub>7</sub> S <sub>9,5</sub>

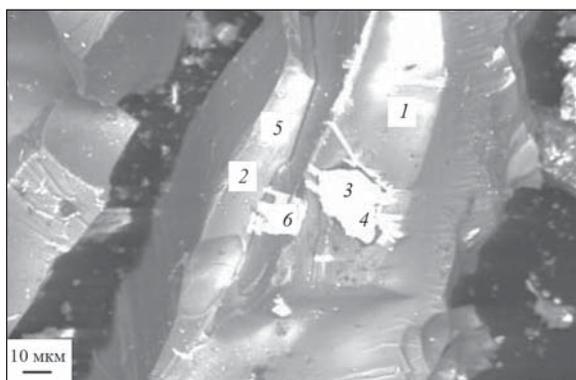


Рис. 2. Микроструктура сплава кека

Fig. 2. The microstructure of cake fusion

Таблица 4. Химический состав (%) фаз сплава кека с железом

Table 4. The chemical composition (%) of the phases of cake fusion with iron

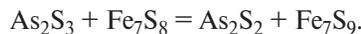
Фаза	S	Cu	Fe	As	Pb	O	Состав фаз
1	22,63	–	–	19,45	43,3	8,51	PbAsS <sub>3</sub> O <sub>3</sub>
2	23,47	–	7,37	9,86	53,85	–	FeAsS PbS
3	29,77	–	70,23	–	–	–	FeS
4	22,88	1,58	9,81	14,42	23,79	16	As <sub>2</sub> S <sub>4</sub> O <sub>3</sub> PbFeO <sub>3</sub>
5	24,96	4,2	4,78	14,31	–	27,9	As <sub>4</sub> O <sub>6</sub>

Таблица 5. Результаты по сплавлению кека с порошковым железом

Table 5. The results of cake fusion with iron powder

Расход железа, %	Убыль массы, %	Концентрация As в растворе, мг/дм <sup>3</sup>	Доля после выщелачивания, мас.%	
			As	S
0	4,9	110	–	–
80	8,2	38	47,35	40,5
120	6,6	76	49,66	39,1
170	3,9	90	47,30	38,5
200	9,6	81	51,00	37,1

го сульфида Fe<sub>7</sub>S<sub>x</sub>, где x = 8,7; 9,0; 9,5. Наблюдается насыщение исходного Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> серой. Вероятно, протекает взаимодействие



Методом РСМА поверхности кека после термообработки с плавным железом определен химический состав фаз в точках зондирования (табл. 4)

В продуктах сплавления выявлены соединения переменного состава: сульфиды свинца, железа и мышьяка, оксисульфиды железа и серы, арсенопириты FeAsSz и др.

Эксперименты по сплавлению кека с порошковым железом проводили при его расходе от 50 до 200 % от массы кека (табл. 5, 6). Полученные сплавы проверены на токсичность. Растворимость мышьяка в буферном растворе снижается, по сравнению с исходным кеком, на порядок при расходе железа ~60–80 %, но его концентрация в растворе остается высокой и значительно превышает пороговую.

В продуктах сплавления кека с железом порошком выявлены новые соединения переменного состава: сульфиды свинца и железа вида Fe<sub>x</sub>S<sub>y</sub>, где x = 1÷2, y = 1÷3; сульфиды мышьяка As<sub>m</sub>S<sub>n</sub>, где m и n варьируются от 1 до 4; оксисульфиды железа и серы вида FeS<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и FeS<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, а также мышьяка и серы As<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; арсенаты Fe<sub>p</sub>As<sub>q</sub>, где p и q изменя-

Таблица 6. Химический состав (%) в точках зондирования сплава кека с порошковым железом (по данным РСМА)

Table 6. Chemical composition (%) at the points of probing of cake fusion with iron powder (according to XSM data)

№ точки	O	S	Fe	Pb	As
1	6,46	21,35	48,58	12,39	5,86
2	28,56	13,10	5,19	7,61	33,48
3	10,16	20,48	53,95	2,41	11,54
4	11,93	26,06	52,65	–	8,46

ются в пределах 1–2; арсенопириты FeAsS<sub>z</sub>, где z = 1÷4. Обнаружено также кислородное соединение — FeAsO<sub>4</sub>, одно из самых устойчивых соединений мышьяка. Установлено, что состав продуктов сплавления меняется в широких пределах. Известно о возможности связывания мышьяка в труднорастворимые соединения (арсенопириты, FeAsO<sub>3</sub>, FeAsO<sub>4</sub> и др.) в автоклавных процессах. Образование малорастворимых соединений в процессе сплавления кека с железом может способствовать снижению его растворимости и переводу кека из категории опасных отходов в разряд неопасных.

## Заключение

Сплавление мышьяковистого кека с элементной серой приводит к образованию стекловидных сульфидов, которые менее токсичны по сравнению с дисперсным порошкообразным кеком, однородны и обладают компактной формой. Продукт сплавления представлен нестехиометрическим сульфидом мышьяка, близким по составу к  $As_2S_5$ . Высокая химическая устойчивость стеклообразных сульфидов мышьяка подтверждается результатами выщелачивания по методике TCLP. Продукты сплавления имеют в 100 раз меньшую растворимость по сравнению с исходным кеком. Достижение растворимости мышьяка в сплаве ниже пороговой концентрации ( $5 \text{ мг/дм}^3$ ) позволяет рекомендовать утилизацию мышьяковистого кека путем перевода мышьяка в малорастворимые соединения способом сплавления с элементной серой. Продукты сплавления относятся к неопасным отходам и пригодны для длительного хранения.

Изучены состав и структура сплавов кека с железом. В сплавленных образцах выявлены новые соединения переменного состава: арсениды и сульфиды железа, сульфиды мышьяка и арсениды и др. Эксперименты по сплавлению кека с железом показали возможность перевода мышьяка в малорастворимые соединения (арсениды и арсениды), которые приводят к снижению растворимости сплава и его токсичности. В условиях экспериментов достигнуто уменьшение растворимости продуктов сплавления в 10–15 раз по отношению к исходному кеку с тестируемой концентрацией мышьяка в растворе выше пороговой. На выполненном этапе железосодержащие реагенты не могут быть рекомендованы для технологии утилизации мышьяковистого кека путем перевода в малорастворимые соединения.

## Список литературы/References

1. Singh P., Borthakur A., Singh R., Bhadouria R., Singh V.K., Devi P. A critical review on the research trends and emerging technologies for arsenic decontamination from water. *Groundwater for Sustainable Development*. 2021; 14: 100607. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2021.100607>
2. Nazari A.M., Radzinski R., Ghahreman A. Review of arsenic metallurgy: Treatment of arsenical minerals and the immobilization of arsenic. *Hydrometallurgy*. 2017; 174: 258–281. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.10.011>
3. Liu W., Huang C., Han J., Qin W. Removal and reuse of arsenic from arsenic-bearing purified residue by alkaline pressure oxidative leaching and reduction of As(V). *Hydrometallurgy*. 2021; 199: 105541. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105541>
4. Shahnazi A., Firoozi S., Haghshenas Fatmehsari D. Selective leaching of arsenic from copper converter flue dust by  $Na_2S$  and its stabilization with  $Fe_2(SO_4)_3$ . *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2020; 30 (6): 1674–1686. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(20\)65329-8](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(20)65329-8)
5. Duan L., Song J., Yin M., Yuan H., Li X., Zhang Y., Yin X. Dynamics of arsenic and its interaction with Fe and S at the sediment-water interface of the seasonal hypoxic Changjiang Estuary. *Science of the Total Environment*. 2021; 769: 145269. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145269>
6. Raju N.J. Arsenic in the geo-environment: A review of sources, geochemical processes, toxicity and removal technologies. *Environmental Research*. 2022; 203: 111782. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111782>
7. Zhang D., Wang S., Wang Y., Gomez M.A., Jia Y. The longterm stability of calcium arsenates: Implications for phase transformation and arsenic mobilization. *Journal of Environmental Sciences*. 2019; 84: 29–41. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2019.04.017>
8. Mendes H.L., Caldeira C.L., Ciminelli V.S.T. Arsenic removal from industrial effluent: In-situ ferric sulfate production and arsenic partitioning in the residues. *Minerals Engineering*. 2021; 169: 106945. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.106945>
9. Mirazimi M., Mohammadi M., Liu W. Kinetics and mechanisms of arsenic and sulfur release from crystalline orpiment. *Minerals Engineering*. 2021; 170: 107032. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107032>
10. Akhavan A., Golchin A. Estimation of arsenic leaching from Zn–Pb mine tailings under environmental conditions. *Journal of Cleaner Production*. 2021; 295: 126477. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126477>
11. Li W., Han J., Liu W., Jiao F., Wang H., Qin W. Separation of arsenic from lead smelter ash by acid leaching combined with pressure oxidation. *Separation and Purification Technology*. 2021; 273: 118988. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118988>
12. Wang Y., Yu J., Wang Z., Liu Y., Zhao Y. A review on arsenic removal from coal combustion: Advances, challenges and opportunities. *Chemical Engineering Journal*. 2021; 414: 128785. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128785>
13. Huang Y., Li X., Zhang C., Dai M., Zhang Z., Xi Y., Quan B., Lu S., Liu Y. Degrading arsenic acid and adsorbing the released inorganic arsenic simultaneously in aqueous media with  $CuFe_2O_4$  activating peroxymonosulfate system:

- Factors, performance, and mechanism. *Chemical Engineering Journal*. 2021; 424: 128537.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128537>
14. Ribeiro I.C.A., Vasques I.C.F., Teodoro J.C., Guerra M.B.B., Carneiro J.S.S., Melo L.C.A., Guilherme L.R.G. Fast and effective arsenic removal from aqueous solutions by a novel low-cost eggshell byproduct. *Science of the Total Environment*. 2021; 783: 147022.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147022>
  15. Zhang W., Che J., Xia L., Wen P., Chen J., Ma B., Wang C. Efficient removal and recovery of arsenic from copper smelting flue dust by a roasting method: Process optimization, phase transformation and mechanism investigation. *Journal of Hazardous Materials*. 2021; 412: 125232.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125232>
  16. O'Connor K.P., Montgomery M., Rosales R.A., Whiteman K.K., Kim C.S. Wetting/drying cycles increase arsenic bioaccessibility in mine-impacted sediments. *Science of the Total Environment*. 2021; 774: 145420.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145420>
  17. Bari A.S.M.F., Lamb D., Choppala G., Seshadri B., Islam M.R., Sanderson P., Mohammad P., Rahman M. Arsenic bioaccessibility and fractionation in abandoned mine soils from selected sites in New South Wales, Australia and human health risk assessment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2021; 223: 112611.  
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112611>
  18. Hu L., Nie Z., Wang W., Zhang D., Long Y., Fang C. Arsenic transformation behavior mediated by arsenic functional genes in landfills. *Journal of Hazardous Materials*. 2021; 403: 123687.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123687>
  19. Lihareva N. Arsenic solubility, mobility and speciation in the deposits from a copper production waste storage. *Microchemical Journal*. 2005; 81(2): 177–183.  
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2004.12.006>
  20. Álvarez-Ayuso E., Murciego A. Stabilization methods for the treatment of weathered arsenopyrite mine wastes: Arsenic immobilization under selective leaching conditions. *Journal of Cleaner Production*. 2021; 283: 125265.  
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125265>
  21. Li E., Yang T., Wang Q., Yu Z., Tian S., Wang X. Long-term stability of arsenic calcium residue (ACR) treated with FeSO<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: Function of H<sup>+</sup> and Fe(II). *Journal of Hazardous Materials*. 2021; 420: 126549.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126549>
  22. Cao P., Qiu K., Zou X., Lian M., Liu P., Niu L., Yu L., Li X., Zhang Z. Mercapto propyltrimethoxysilane- and ferrous sulfate-modified nano-silica for immobilization of lead and cadmium as well as arsenic in heavy metal-contaminated soil. *Environmental Pollution*. 2020; 266(3): 115152.  
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115152>
  23. Powder Diffraction File (PDF), produced by the International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA. URL: <http://www.icdd.com/index.php/pdfsearch> (accessed: 05.07.2019).
  24. Bluteau M.C., Demopoulos G.P. The incongruent dissolution of scorodite—solubility, kinetics and mechanism. *Hydrometallurgy*. 2007; 87 (3–4): 163–177.
  25. Davis S. Regulated metals: the rule of 20. Pollution Prevention Institute, Kansas SBEAP, 2001.
  26. Selivanov E.N., Novikov D.O., Galkova L.I. Structure of arsenic sulfide cake and solubility of its alloys with sulfur. *Metallurgist*. 2021; 65 (1): 228–236.

## Информация об авторах

**Дмитрий Олегович Новиков** — к.т.н., младший научный сотрудник лаборатории пирометаллургии цветных металлов Института металлургии (ИМЕТ) УрО РАН.  
<https://orcid.org/0000-0001-9201-4044>  
E-mail: dm93nvk@gmail.com

**Людмила Ивановна Галкова** — к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории пирометаллургии цветных металлов ИМЕТ УрО РАН.  
<https://orcid.org/0000-0002-0133-9079>  
E-mail: galkowa@mail.ru

**Геннадий Иванович Мальцев** — д.т.н., к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории пирометаллургии цветных металлов ИМЕТ УрО РАН.  
<https://orcid.org/0000-0002-0750-0070>  
E-mail: maltsewg@yandex.ru

## Information about the authors

**Dmitrii O. Novikov** — Cand. Sci. (Eng.), Junior Researcher of the Laboratory of Non-Ferrous Metals Pyrometallurgy of the Institute of Metallurgy (IMET) of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (UrB RAS).  
<https://orcid.org/0000-0001-9201-4044>  
E-mail: dm93nvk@gmail.com

**Lyudmila I. Galkova** — Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the Laboratory of Non-Ferrous Metals Pyrometallurgy of IMET of the UrB RAS.  
<https://orcid.org/0000-0002-0133-9079>  
E-mail: galkowa@mail.ru

**Gennadii I. Maltsev** — Dr. Sci. (Eng.), Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher of the Laboratory of Non-Ferrous Metals Pyrometallurgy of the IMET of the UrB RAS.  
<https://orcid.org/0000-0002-0750-0070>  
E-mail: maltsewg@yandex.ru

## Вклад авторов

**Д.О. Новиков** – обеспечение ресурсами, подготовка эксперимента, проведение экспериментов, формирование основной концепции, постановка цели и задачи исследования, подготовка текста, формулировка выводов.

**Л.И. Галкова** – научное руководство, корректировка текста, корректировка выводов. обработка результатов исследований, проведение расчетов.

**Г.И. Мальцев** – анализ результатов исследований, подготовка текста статьи.

## Contribution of the authors

**D.O. Novikov** – provision of the resources, preparation and management of the experiments, conducting the experiments, formation of the main concept, goal and objectives of the study; writing the text, formulation of the conclusions.

**L.I. Galkova** – scientific guidance, correction of the text and conclusions, processing of the research results, conducting the calculations.

**G.I. Maltsev** – analysis of the research results, writing the text.

---

*Статья поступила в редакцию 28.02.2022, доработана 17.05.2022, подписана в печать 19.05.2022*

*The article was submitted 28.02.2022, revised 17.05.2022, accepted for publication 19.05.2022*