

• ХИМИКО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 669.778

Е.С.Бугенов, Д.К.Адельбаев

РЕГЕНЕРАЦИЯ СУРЬЯНОГО СУЛЬФИДНО-ЩЕЛОЧНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Анализ гидрометаллургических способов переработки сурьмяного сырья показал, что в настоящее время основным способом получения чистой сурьмы является электролитический способ получения ее из сульфидно-щелочных растворов.[1,3]

Широкое применение в промышленности этого электролита обусловлено его главным преимуществом, которое заключается в том, что после извлечения из него сурьмы, он может быть использован для выщелачивания новых порций концентрата, содержащих сурьму в сульфидной или окисленных формах. Таким образом, на основе этого электролита осуществляется замкнутый цикл производства, состоящий из операций выщелачивания и электролиза, с хорошими технико-экономическими показателями: извлечение сурьмы из сырья в сульфидно-щелочной раствор 97%, из раствора в катодный металл до 95% и общее извлечение сурьмы из сырья в металл 90-92%.

Однако из-за побочных процессов, протекающих в сульфидно-щелочном электролите, показатели электролиза сурьмы являются мало удовлетворительными:

выход по току – менее 50%;

расход энергии на тонну катодной сурьмы – 4910 кВтч;

расход каустической соды на тонну сурьмы – 0,826 т.

Анализ существующих методов очистки электролита от балластных солей показывает, что до настоящего времени нет способа, который бы коренным образом совершенствовал процесс, улучшил показатели электролиза, повысил извлечение сурьмы и снизил себестоимость продукции.

В связи с этим нами предложен и разработан способ регенерации сульфидно-щелочного электролита отвальными шлаками сурьмяного производства. При этом балластные соли электролита сульфидируют оксиды железа и превращаются в едкий натр металлическая сурьма шлаков восстанавливает пятивалентную сурьму до трехвалентной и затем переходит в раствор. Извлечение сурьмы из шлаков в раствор составляет 80-90%. Электролит после регенерации содержит минимальное количество балластных солей, снижающих показатели электролиза, и направляется на электроосаждение сурьмы.

Очистка сульфидно-щелочных растворов предложенным способом позволит:

- поднять выход по току и снизить расход электроэнергии;

- повысить извлечение сурьмы за счет устранения потерь сурьмы с отвальными шлаками и выбросными растворами;

- полностью исключить расход едкого натра из процесса.

Лабораторные опыты по регенерации оборотного сурьмяного сульфидно-щелочного электролита проводились шлаками пирометаллургической переработки сурьмяных концентратов. Отвальные шлаки измельчались до – 66 меш.

Состав шлаков, %: Sb-3,2; FeO-32,3; Na₂O-15,75; SiO₂-42,12; прочих-6,63.

Исследование проводилось в термостатированном реакторе с механическим перемешиванием емкостью 500 мл. Температура выдерживалась в заданном пределе автоматически.

О глубине очистки электролита судили по содержанию в растворе после регенерации тиосульфата натрия. Остаточное содержание тиосульфата натрия в растворе после регенерации 5 – 10 г/л по сравнению с 25 – 35 г/л до регенерации позволяет судить об успешном протекании процесса.

• Химия-металлургия ғылымдары

В табл. 1 приводятся результаты опытов по регенерации оборотного электролита отвальными шлаками сурьмяного производства. Условия опытов: $t=98^{\circ}\text{C}$, Ж : Т = 6:1. Видно что в процессе обработки электролита измельченным отвальным шлаком электролит очищается от тиосульфата натрия и за счет сульфидизации закиси железа балластными солями и частично сернистым натрием в электролите накапливается каустическая сода.

Таблица 1. Регенерация оборотного заводского электролита отвальными шлаками сурьмяного производства
Условия опыта: $t=98^{\circ}\text{C}$; Ж : Т = 6:1; крупность шлака – 66 меш.

| № п/п | Продолжительность, мин | Состав растворов, г/л | | | | |
|------------------|------------------------|-----------------------|-------|---------------------------------|---------------------------------|---|
| | | Na ₂ S | NaOH | Na ₂ CO ₃ | Na ₂ SO ₃ | Na ₂ S ₂ O ₃ |
| Исходный раствор | 0 | 119,55 | 28,42 | 33,67 | 13,40 | 37,80 |
| 1 | 30 | 97,77 | 41,44 | 53,48 | 17,53 | 28,00 |
| 2 | 60 | 91,85 | 57,59 | 31,69 | 19,79 | 21,00 |
| 3 | 90 | 91,85 | 57,60 | 31,72 | 22,38 | 16,54 |
| 4 | 120 | 87,48 | 55,35 | 47,54 | 24,36 | 13,36 |
| 5 | 150 | 88,93 | 54,60 | 41,60 | 26,39 | 10,82 |
| 6 | 180 | 93,31 | 62,83 | 23,77 | 27,41 | 8,27 |
| 7 | 210 | 91,85 | 54,60 | 43,58 | 27,91 | 5,09 |
| 8 | 240 | 93,31 | 58,34 | 53,48 | 26,39 | 4,40 |
| 9 | 265 | 90,39 | 65,82 | 17,82 | 26,64 | 2,54 |
| 10 | 300 | 93,30 | 65,90 | 17,45 | 26,53 | 1,95 |
| 11 | 330 | 93,78 | 66,10 | 17,30 | 26,48 | 1,91 |

При установлении оптимальных условий регенерации учитывалась не только глубина очистки раствора от вредных примесей, но учитывалась и регенерация каустической соды и извлечение сурьмы из шлака в раствор.

Балансовые опыты показали, что с увеличением температуры с 20 до 98°C концентрация тиосульфата натрия снижается, а извлечение сурьмы в раствор повышается с 61 до 87,8%.

За оптимальное время контакта шлака с раствором можно принять 3 часа.

При $t=98^{\circ}\text{C}$ и продолжительности контакта 3 часа была проведена серия опытов по определению оптимального отношения Ж : Т. Как и следовало ожидать с увеличением отношения Ж : Т от 1:1 до 6:1 извлечение сурьмы из шлаков в раствор растет соответственно от 80,5 до 87,7%. Раствор максимально очищается от тиосульфата натрия при отношении Ж : Т = 3:1, а при увеличении этого отношения до 6:1 остаточная концентрация тиосульфата натрия в растворе возрастает с 2 до 5 г/л. Такая остаточная концентрация тиосульфата натрия в растворе является вполне удовлетворительной.

Снижение концентрации тиосульфата натрия с уменьшением отношения Ж : Т (с 6 до 3 г/л) является следствием увеличения отношения FeO в шлаке/ Na₂S₂O₃ в растворе, так как главным компонентом шлака, очищающим электролит от вредных солей (в данном случае от тиосульфата натрия Na₂S₂O₃) является закись железа FeO.

Количество едкого натра, регенерированного на тонну перерабатываемого шлака, возрастает с увеличением Ж : Т и достигает максимума Ж : Т = 6:1 и составляет 0,303 на тонну перерабатываемого шлака (табл.2)

Таблица 2. Влияние отношения Ж : Т на количество регенерированной каустической соды на тонну шлака

| № п/п | Отношение Ж : Т | Загружено | Получено | Количество NaOH на 1 т. шлака, т/т |
|-------|-----------------|-----------|----------|------------------------------------|
| | | Шлак г | NaOH г | |
| 1 | 1:1 | 1400 | 79,09 | 0,056 |
| 2 | 2:1 | 760 | 91,20 | 0,120 |
| 3 | 3:1 | 500 | 73,86 | 0,148 |
| 4 | 4:1 | 288 | 46,79 | 0,164 |
| 5 | 5:1 | 300 | 80,85 | 0,270 |
| 6 | 6:1 | 189 | 57,2 | 0,303 |

Влияние интенсивности перемешивания на процесс регенерации сульфидно-щелочного электролита изучалось при $t=98^{\circ}\text{C}$, Ж : Т = 6:1 и продолжительности перемешивания $\tau=3$ часа. Результаты опытов представлены в табл. 3.

Таблица 3. Влияние интенсивности перемешивания на процесс регенерации электролита

| № п/п | Наименование | Состав раствора, г/дм ³ | | Извлечение сурьмы, % |
|-------|------------------------------|------------------------------------|---|----------------------|
| | | NaOH | Na ₂ S ₂ O ₃ | |
| 1 | Исходный раствор | 21,86 | 29,31 | - |
| 2 | Раствор №1 без перемешивания | 37,8 | 30,2 | 71,2 |
| 3 | Раствор №2 200 об/мин | 49,0 | 25,2 | 84,0 |
| 4 | Раствор №3 400 об/мин | 63,07 | 8,92 | 84,7 |

Из представленных данных видно, что скорость вращения мешалки при перемешивании раствора значительно влияет на извлечение сурьмы из шлака в сульфидно-щелочной раствор и на скорость регенерации электролита. За оптимальную скорость перемешивания раствора принимается 400 об/мин.

Влияние крупности частиц шлака на процесс регенерации электролита показана в табл. 4. опыты проводились при $t=98^{\circ}\text{C}$; Ж : Т = 6:1 и $\tau=3$ ч.

Таблица 4 – Влияние крупности частиц шлака на процесс регенерации электролита

| № п/п | Наименование | Крупность частиц шлака мм | Состав раствора, г/дм ³ | | | Извлечение сурьмы в раствор, % |
|-------|------------------|---------------------------|------------------------------------|-------|---|--------------------------------|
| | | | Na ₂ S | NaOH | Na ₂ S ₂ O ₃ | |
| 1 | Исходный раствор | - | 106,66 | 21,86 | 28,06 | - |
| 2 | №1 | -1+0,68 | 100,1 | 30,27 | 25,49 | 67,5 |
| 3 | №2 | -0,63+0,315 | 109,94 | 33,64 | 2,93 | 78,7 |
| 4 | №3 | -0,315+0,15 | 106,51 | 38,68 | 17,20 | 83,8 |
| 5 | №4 | -0,15 | 85,33 | 57,18 | 9,55 | 85,2 |

Из табл. 4 видно, что шлак, измельченный до крупности -0,15 мм наиболее полно участвует в процессе регенерации электролита.

Таким образом, установлены оптимальные условия регенерации сульфидно-щелочного электролита отвальными шлаками сурьмяного производства, а именно:

$t=98^{\circ}\text{C}$; Ж : Т = 6:1; $\tau=3$ ч интенсивность перемешивания 400 об/мин; крупность частиц -0,15 мм.

ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шиянов А.Г.* Производство сурьмы, М., Metallurgizdat, 1961, 176 с.
2. Сурьма. Под ред. Мельникова С.М. М., Metallurgia, 1977, 536 с.
3. *Бугенов Е.С., Герасимов И.К., Пономарев В.Д., Байбородов П.П.* А.С.СССР №259384 кл.40a,31/00 «Способ регенерации отработанного сурьмяного сульфидно-щелочного электролита» Оpubл. в Б.И. №2, 5-V-1970.

Резюме

Сурьмальш ендірістц шлактармен сурьмалык, сульфидт - сштш электролит ^айта едеудц зиянды балласты т^здардан тазалауга, ертццге шлактардан сурьманы алуға, каустикалыш, соданы ^айта ендеуге кемектесетш жаца тэсш жасалган. Кайта ендеудц тиімді жагдайы ретінде: температура 98 °С, Үдеріс 3 сагат, Ж:Т=6:1, араластыру белсенділігі 400 айн/мин, шлака ^нтагының ірілігі - 0,15 мм болу ^ажет. Осы жагдайда ^алдыш Na₂S₂O₃ ерітіндегі шоғырлануы 5 г/л-ден темен, 1 т шлактан ^айта ецделген NaOH - 0,3 т ^ұрайды. Шлактан сурьманы ерітіндіге алу 87,8% ^ұрайды.

Summary

The new way of regeneration of antimonite sulfide-alkaline electrolyte wastes is developed by slags of the antimonite manufacture, allowing to clear electrolyte of harmful ballast salts, to take antimony from slags in a solution, to recycle sodium hydroxide. Optimum conditions of regeneration are: temperature 98 °C, duration of regeneration 3 hours, L:S=6:1, intensity of mixing 400 rpm, size of slag particles - 0,15 mm. Under these conditions residual concentration of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in a solution is less than 5 g/l, quantity NaOH recycled on 1 t slag, makes 0,3 t, extraction of antimony in a solution is 87,8 %.

Ключевые слова: regeneration; antimonite; electrolyte; sulfide-alkaline; wastes; slags; ballast; hydroxide; NaOH; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Казахский национальный технический университет имени К.И. Сатпаева

Поступила 05.10.2009 г.

УДК 520.876

*Ж.К. Жубатов, М.К. Наурызбаев, А.Д. Товасаров,
Д.С. Алексеева, Ш.С. Бисариева*

АНАЛИЗ МЕТОДИКИ ТЕХНОЛОГИЙ ДЕТОКСИКАЦИИ ПОЧВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ КОМПОНЕНТАМИ РАКЕТНОГО ТОПЛИВА

Рассматриваются и анализируются различные методики и технологий детоксикации почв, загрязненных токсичными компонентами ракетного топлива. Оценка и сравнение известных методов показали, что все эти методы в различных условиях эксплуатации наряду с достоинствами имеют и недостатки, не позволяющие использовать их в условиях существующих ограничений. В настоящее время вопрос разработки мобильных, применимых в труднодоступных местах, экономичных, экологически чистых методов детоксикации, основанных на повышении самоочищающей способности почв остается актуальным.

Одно из первых мест среди мер по преодолению негативного воздействия ракетно-космической деятельности (РКД) на природные экосистемы занимает в настоящее время ликвидация последствий аварийных проливов токсичных компонентов жидких ракетных топлив (КЖРТ) - несимметричного диметилгидразина (НДМГ или гептила) [1].

Проливы ракетного топлива на почву представляют особую опасность для окружающей среды. В отличие от атмосферного воздуха и открытых водоемов почва является той средой, где высокотоксичные вещества могут накапливаться и сохраняться на протяжении многих лет после пролива на почвенный покров.

В дальнейшем они могут вызвать загрязнение грунтовых вод, накапливаться в растениях, и, в конечном счете, отрицательно воздействовать на организм человека.

Кроме того, токсиканты могут вызвать стойкое и необратимое изменение природных экосистем вследствие естественных биологических процессов.

Оперативное проведение работ по локализации оказывает существенное влияние на размеры ущерба, нанесенного проливами токсичных веществ, в частности, НДМГ. Их воздействию в настоящее время подвергаются значительные территории районов падения отделяющихся частей ракет-носителей (РП ОЧ РН), поэтому проблема эффективной локализации проливов является особенно актуальной.

В реальных условиях обеззараживание грунта в месте пролива гептила долгое время проводилось обработкой его хлорными окислителями и термической обработкой путем открытого прожигания с добавлением керосина, что не обеспечивало безопасность для окружающей среды.