

## К ВОПРОСУ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЦЕХОВ

*Джунушалиева Тамара Шаршенкуловна, д.х.н., профессор, КГТУ им. И.Раззакова 720044 г.Бишкек, пр. Ч.Айтматова 66, e-mail: [kgtuchemie@yandex.ru](mailto:kgtuchemie@yandex.ru)*

*Баткибекова Миира Баткибековна, д.х.н., профессор, КГТУ им. И.Раззакова, Кыргызская Республика, 720044, г.Бишкек, пр. Ч.Айтматова 66, Тел: 0312 545129, e-mail: [MB051@yandex.ru](mailto:MB051@yandex.ru)*

*Борбиева Дамира Балтабаевна, к.х.н., доцент, КГТУ им. И.Раззакова 720044 г.Бишкек, пр. Ч.Айтматова 66, e-mail: [hiht@list.ru](mailto:hiht@list.ru)*

**Аннотация.** Представлены результаты исследований по утилизации отходов гальванических цехов при переработке сульфидных руд. Разработан способ извлечения сульфата натрия из отработанного электролита сурьмяного производства. Полученный продукт по своим качествам может быть использован в производстве стекла. Утилизация отходов гальванических цехов способствует улучшению экологической обстановки в регионе.

**Ключевые слова:** отходы, сурьмяное производство, отработанный электролит, производство стекла

## TO THE QUESTION OF THE WASTES UTILIZING OF GALVANIC SHOPS

*Djunushaliev Tamara Sharshenkulovna, d.ch.sc., professor, dean of the Technological faculty of the KSTU named after I.Razzakov, Kyrgyz Republic, 720044, Bishkek, pr. Ch. Aitmatov 66, e-mail: [kgtuchemie@yandex.ru](mailto:kgtuchemie@yandex.ru)*

*Batkibekova Minira Batkibekovna, d.ch.sc., prof., director of the Scientific-Research Institute of chemistry technolog of the KSTU named after I.Razzakov, Kyrgyz Republic, 720044, Bishkek, pr. Ch. Aitmatov 66, e-mail: [MB051@yandex.ru](mailto:MB051@yandex.ru)*

*Borbieva Damira Baltabaevna, c.ch.sc., professor, head of department of chemistry and chemical technology of the KSTU named after I.Razzakov, Kyrgyz Republic, 720044, Bishkek, pr. Ch. Aitmatov 66, e-mail: [hiht@list.ru](mailto:hiht@list.ru)*

**Annotation.** The results of researching of the wastes utilizing of galvanic shops in the processing of sulfide ores are presented in this article. The method of sodium sulfate extracting from spent electrolyte of antimony production was developed. The resulting product in its qualities can be used in the production of glass. The wastes utilizing of galvanic shops helps to improve the environmental situation in the region.

**Key words:** wastes, antimony production, spent electrolyte, production of glass.

*Введение.* Проблема комплексной переработки сурьмяного сырья и отходов производства становится все более значимой вследствие "обеднения" сырья и негативного воздействия отходов на экологию регионов. Основным сырьевым источником производства сурьмы и ее соединений на ОАО "Кадамжайский сурьмяный комбинат" (ОАО КСК) является привозное сырье, содержащее сурьму, благородные металлы и токсичные примеси, такие как мышьяк. Вторичное сырье (сурьмяная пыль, мышьяковистый рафшлак), а также отработанный электролит сурьмяного производства являются дополнительным источником для получения сурьмы и ее соединений, сульфида и оксида мышьяка, а также сульфата натрия.

Образующиеся в результате производства сурьмы сбросные воды содержат сурьму (5 г/л), которая находится как в анионной, так и в катионной форме ( $SbS_3^{3-}$ ,  $SbS_4^{3-}$ ,  $Sb^{3+}$ ,  $Sb^{5+}$ ). Помимо сурьмы в составе сбросных вод содержится отработанный сульфидно-щелочной электролит гидрометаллургического цеха, имеющий высокие концентрации сульфидных, сульфатных, тиосульфатных и полиитионатных солей, сумма которых достигает 300-500 г/л. Состав электролита приведен в табл. 1.

Таблица 1

Состав электролита [4]

Исходный раствор	Состав, г/л							
	сурьма	мышьяк	сернистый натрий	едкий натрий	сода	тиосульфат натрия	сульфат натрия	сульфит натрия
Электролит	2-5	1-2	120	5-10	30-40	20-40	10-15.	60-70

В соответствии с [4] отработанный электролит практически не сбрасывают, а используют в производстве пятисернистой сурьмы и для нейтрализации кислых газов на установке пылеулавливания. Следующим источником образования стоков завода являются щелочные и кислые воды производства пятисернистой сурьмы (табл. 2). Эти воды смешивают между собой и направляют в заводские общие стоки. При смешивании и нейтрализации их выделяется сероводород.

Таблица 2

Состав сточных вод производства пятисернистой сурьмы и пылеуловительной установки [4]

Показатели	Сточные воды	
	отделения пятисернистой сурьмы	пылеуловительной установки
Цвет	Желто-оранжевый	Без цвета
Запах	Без запаха	Без запаха
Прозрачность, см	2	Прозрачные

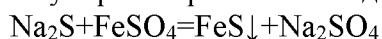
рН	5,6	7,9
Окисляемость, мг KMnO <sub>4</sub>	Не опред.	17,6
Примеси, мг/л: калий	26,2	17,6
натрий	251	24,6
кальций	320	18,9
магний	7,6	3,4
цинк	2,3	Не обнар.
свинец	0,06	0,1
сурьма	31	0,05
мышьяк	3 7	Сл.
полуторные окислы	46,5	0,3
сульфаты	582,8	42,3
хлориды	1 205,6	18,5
сульфиды	1 862,8	Не обнар.
взвешенные	288	2,38
сухой остаток	13 650	120,8

Что концентрация сульфидов и сульфатов снижена в сравнении с исходным содержанием их в электролите за счет нейтрализации его кислыми газами. Содержание сурьмы и мышьяка уменьшается во много раз.

Действующее законодательство в целях защиты окружающей среды строго регламентирует порядок сброса промышленных стоков в водоемы общего пользования.

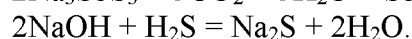
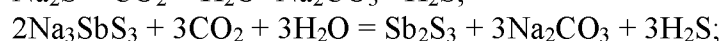
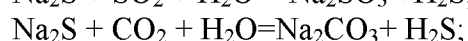
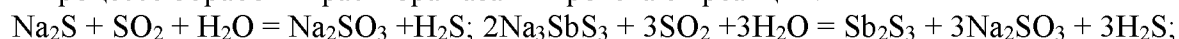
Из приведенных в табл. 1-2 данных очевидно, что стоки металлургических производств, содержащие повышенные концентрации сурьмы, мышьяка, сульфидов, хлоридов и других примесей, не могут быть сброшены без предварительной очистки.

Методы очистки от солей натрия достаточно разнообразны. Наиболее простым методом очистки сточных вод от сульфидов натрия является обычная аэрация. Более полную очистку сточных вод осуществляют обработкой их сульфатом железа. При этом образуется сернистое железо, имеющее крайне малую растворимость в воде (0,00005 мг/л):



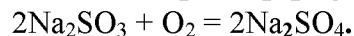
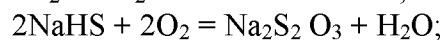
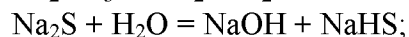
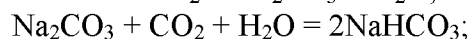
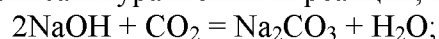
Сульфидно-щелочные растворы сурьмяного производства можно обрабатывать топочными газами отражательных печей, содержащих до 15-18% CO<sub>2</sub> и 0,5-1% SO<sub>2</sub>.

В процессе обработки раствора газами протекают реакции:



Более 50% сброшеного электролита удастся разложить и нейтрализовать отходящими топочными газами от сульфида, а затем сульфита натрия [4].

В [3] предложен метод выделения солей из сульфидно-щелочного электролита путем упаривания с применением горелок погружного типа. В процессе упаривания концентрация едкого натра уменьшается вследствие его карбонизации и увеличения концентрации тиосульфата натрия и сульфата натрия. Происходящие при упаривании процессы могут быть описаны уравнениями реакций, приведенными ниже:



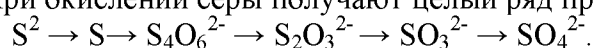
Выход солей после упаривания растворов составляет около 47% от массы исходного раствора. Полученные соли могут быть использованы в качестве флюса при отражательной плавке сурьмяного сырья. В табл. 3 приведено изменение состава растворов и осадка солей в процессе упаривания электролита.

Изменение состава растворов и осадка солей в процессе упаривания электролита [3]

Сернистый натрий		Углекислый натрий		Едкий натр		Тиосульфат натрия		Сульфат натрия	
Раствор, г/л	Осадок %	Раствор, г/л	Осадок %	Раствор, г/л	Осадок %	Раствор г/л	Осадок %	Раствор г/л	Осадок %
138, 84	-	99,64	-	8, 0	-	43, 45	-	18, 11	-
118, 56	16, 38	63,6	12, 72	7, 2	He	51, 35	4, 74	18, 9	2, 52
145, 52	-	84, 8	-	He обнар.	то же	51,35	-	30, 71	-
141, 48	2, 34	118, 72	23, 32	то же	//-//	79, 0	9, 48	29, 92	9, 45
118, 56	16,38	129, 32	16, 96	8,0	//-//	142, 2	5, 92	8, 66	He
137, 28	-	50, 88	-	12, 0	//-//	55, 3	-	28, 35	-
88.92	14, 82	106, 0	20, 14	37, 6	//-//	154, 05	3, 16	17, 3	1, 89
	20, 67		11, 66	-	//-//		1,58	-	He обнар

Авторы [5] также предлагают для нейтрализации щелочного раствора мышьяка использовать отходы пятисернистого цеха АО КСК (кислые стоки, содержащие серную кислоту). При взаимодействии с серной кислотой выделяется сероводород, который, реагируя с мышьяком, образует сульфид мышьяка. После отделения сульфида мышьяка в растворе остается избыток серной кислоты и балластные соли. Нейтрализацией избытка серной кислоты сбросного электролита до pH=6 и окислением балластных солей пероксидом водорода или озоном в растворе получают сульфат натрия (содержание 350 - 400 г/л). Упарив раствор, получают чистый сульфат натрия, пригодный для составления шихты [5].

Интересными являются результаты исследований по окислению кислородом воздуха сульфидов в присутствии катализаторов [1]. В качестве катализаторов испытывали гидроокись железа и его соли, соли меди, марганца, а также активированный уголь. Высказано предположение о влиянии pH растворов на скорость реакции окисления и состав образующихся продуктов. При окислении серы получают целый ряд продуктов:



Применение в качестве катализаторов гидроксидов и солей меди, марганца, железа, кобальта и никеля во всех случаях первоначально приводит к образованию сульфидов: CuS, MnS, Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, CoS, NiS, которые затем окисляются кислородом воздуха, но уже более медленно. В связи с частичным сокращением производства на ОАО КСК отработанный сульфиднощелочной электролит сбрасывается в соленакопитель, а затем, после выборки, вновь направляется на производственные нужды.

*Цель работы* – разработка способа извлечения сульфата натрия из отработанного сульфиднощелочного электролита ОАО КСК.

*Экспериментальная часть.* Исследуемый электролит имеет pH=14 и содержит анионы SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, S<sup>2-</sup>, преобладающим катионом является ион Na<sup>+</sup>. Сущность способа извлечения сульфата натрия заключается в обработке сбросного электролита определенным образом (патентуется). Образующаяся после выпаривания серая масса с зеленоватым оттенком содержит вышеуказанные анионы и катионы. Содержание сульфат-иона определялось весовым методом осаждением последнего BaCl<sub>2</sub>. На основании этого анализа содержание сульфата Na в полученном образце составляет 88-90%.

Полученный образец подвергнут спектральному анализу на двухструйном плазмотроне. Результаты анализа приведены в табл. 4.

Данные спектрального анализа образца

Элемент	Содержание, %
Na	50,4
B	0,0013
Si	0,062
P	0,08
Al	0,012
Mn	следы
Fe	0,095
Sb	0,18
Mg	0,13
Mo, Pb, Sn, Ni, Zn	следы
Ca	0,27
Ti	0,0012
S <sub>2</sub>	0,03
K	0,14

В соответствии с данными анализа преобладающим элементом в обработанном сбросном электролите является натрий (50,4%). Сопутствующими элементами являются бор, кремний, алюминий, железо, сурьма, магний, кальций, титан, сера и калий. Обнаружены марганец, молибден, свинец, олово, никель, цинк.

Известно, что сульфат натрия является существенным видом сырья для многих отраслей промышленности. В стекловарении сульфат натрия служит заменителем соды, в значительных количествах он применяется в целлюлозно-бумажной, кожевенной, текстильной, мыловаренной и других отраслях промышленности [2].

В соответствии с вышеуказанным полученный из обработанного электролита образец сульфата натрия был подвергнут исследованию на предмет использования его в качестве промышленного сырья в стекольном производстве AINEK Industries Ltd (г. Бишкек). Результаты испытаний химического состава представленного образца Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в заводской лаборатории указанного предприятия приведены в табл. 5. Здесь же приведены данные нормативных показателей (ГОСТ 6318-77 для марки сульфата Na Б (ОКП 214 III 020001).

Таблица 5

Данные по химическому составу образца сульфата натрия, полученного из сбросного электролита АО КСК

Наименование показателей	Норма, %	Установлено анализом	Примечание
Внешний вид	Порошок или гранулы белого цвета, допускается сероватый оттенок		
1. Доля сернокислого натрия, %, не менее	94	94,96	1. Нормы даны в соответствии с ГОСТ 6318-77 для марки Б (ОКП 214 111 02003). 2. Образец обладает резким запахом, не характерным для сернокислого натрия, используемого на данном предприятии.
2. Доля нерастворимого остатка, %, не более	4,5	1,3	
3. Доля сернокислого кальция, %, не более	1,0	0,05	
4. Доля ионов магния, не более	не нормируется	0,02	
5. Доля железа в перерасчете на Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03	0,05	
6. Доля воды, не более	7,0	2,0	

Анализ полученных данных свидетельствует, что в целом представленный образец сульфата натрия, полученный из сбросного электролита ОАО КСК, отвечает требованиям соответствующего ГОСТА (доля сернокислого натрия по ГОСТУ, % - не менее 94%, доля  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в представленном образце 94, 96 %; доля нерастворимого остатка по ГОСТУ, % - не более 4, 5; в представленном образце - не более 1, 3% и т.д.) и может быть использован в качестве промышленного сырья в производстве стекла.

Помимо получения из сбросного электролита промышленного сульфата натрия разработанный метод позволяет уменьшить экологическую опасность сбросного электролита за счет извлечения из него ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ .

*Выводы:* В целях утилизации отходов гальванических цехов сурьмяного производства разработан способ извлечения сульфата натрия из отработанного электролита. Возможно использование полученного продукта в производстве стекла.

### Литература

1. Алферова Л.А. Очистка производственных сточных вод/ Л.А.Алферова, Г.А. Титова -Москва: Стройиздат, Внииводгео - 1969, N4. - С. 67 - 74.
2. Горбанев Л. И. Сульфат натрия / Л.И. Горбанев В.Я., Миколина -Москва: Госхимиздат. 1954. - 233 с.
3. Кучин В.В. Труды Средазнипроцветмета / В.В.Кучин, Н.Н. Михайлов, В.П.Ким. - Ташкент, Средазнипроцветмет, - 1968. - №1. - С. 72-77.
4. Мельников С.М. Сурьма / С.М.Мельников, А.А.Розловский, А.М. Шуклин А.М. и др. - Москва: Металлургия, 1997. - 536 с.
5. Усубакунов М.У. Безотходная экологически чистая технология получения сурьмяного кека, сульфида мышьяка, сульфата натрия из вторичного сырья и отходов комбината / М.У.Усубакунов, О. Сатыбалдиев, Р.Базакеев / Наука и новые технологии. - 1997. - №1. -С. 88 - 92.