

МЕТАЛЛУРГИЯ



Обзорная статья

УДК 669.02.09

<https://doi.org/10.21285/1814-3520-2022-4-677-687>

Гидрометаллургические технологии переработки мышьяковистого сырья

Роман Евгеньевич Васильев^{1✉}, Анна Ярославовна Бодуэн²,
Анна Андреевна Васильева³

¹⁻³ Санкт-Петербургский горный университет, г. Санкт-Петербург, Россия

¹vasilroman2308@ya.ru

²Boduen_aya@pers.spmi.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3580-4394>

³fml0914@mail.ru

Резюме. Цель – проведение литературного обзора способов переработки высокомышьяковистого медного сырья, позволяющих перевести мышьяк в малорастворимые и устойчивые соединения. Анализ существующих технологий переработки высокомышьяковистого медного сырья, которые базируются преимущественно на применении гидрометаллургических методов, проводился на основе обзора отечественной и зарубежной научной литературы. Показано, что применение гидрометаллургических способов переработки позволяет перевести опасные для окружающей среды компоненты продуктов переработки в инертные твердые отходы, избегая образования газообразных выбросов. Проведенный литературный анализ позволил подробно рассмотреть способы утилизации мышьяка из технологического процесса переработки сырья. Установлено, что это – методы окисления и осаждения мышьяка в виде малорастворимых и устойчивых соединений. Рассмотрены методы окисления мышьяка, подразумевающие использование таких веществ, как кислород, пероксид водорода, озон, смесь кислорода и диоксида серы, гипохлорит натрия. Проанализированы способы, в которых окисление осуществляется посредством ионов железа и перманганата, бактерий (биоокисление), а также за счет введения катализатора процесса – активированного угля. Показано, что основными методами осаждения являются нейтрализация известью, осаждение сульфидов, соосаждение мышьяка с помощью ионов железа, осаждение скородита, технология инкапсуляции. В результате анализа рассмотренных способов намечены перспективные пути решения проблемы переработки высокомышьяковистых медных концентратов, которая связана с экологическими требованиями к выбросам мышьяка в окружающую среду: комплексная переработка данного типа сырья при помощи автоклавного окисления. Данный способ позволит не только эффективно осажать мышьяк в виде малотоксичного соединения – скородита, но и выделить ценные компоненты (медь, золото, серебро) с их последующим извлечением в самостоятельные готовые продукты. Полученные результаты позволили задать направление для дальнейшего углубленного изучения проблемы.

Ключевые слова: мышьяк, медные концентраты, окисление мышьяка, осаждение мышьяка, комплексная переработка

Для цитирования: Васильев Р. Е., Бодуэн А. Я., Васильева А. А. Гидрометаллургические технологии переработки мышьяковистого сырья // iPolytech Journal. 2022. Т. 26. № 4. С. 677–687. <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2022-4-677-687>.

METALLURGY

Review article

Hydrometallurgical technologies of processing arsenic raw materials

Roman E. Vasiliev^{1✉}, Anna Ya. Boduen², Anna A. Vasilieva³

¹⁻³ Saint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russia

¹vasilroman2308@ya.ru

²Boduen_aya@pers.spmi.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3580-4394>

³fml0914@mail.ru

© Васильев Р. Е., Бодуэн А. Я., Васильева А. А., 2022

<https://ipolytech.ru>

Abstract. Methods presented in Russian and foreign scientific literature sources for processing high-arsenic copper raw materials to convert arsenic into low-soluble and stable compounds are reviewed. Hydrometallurgical processing methods are shown to be applicable for converting environmentally hazardous components into inert solid wastes while avoiding the formation of gaseous emissions. The isolation of arsenic when processing raw materials involves its oxidation and precipitation in the form of low-soluble and stable compounds. Methods for arsenic oxidation using oxygen, hydrogen peroxide, ozone, mixture of oxygen and sulphur dioxide, sodium hypochlorite are compared. Methods of oxidation by iron and permanganate ions, bacteria (biooxidation), as well as by introducing an activated carbon catalyst, are also considered. Precipitation approaches include neutralization by lime, precipitation of sulphides, co-precipitation of arsenic with iron ions, precipitation of scorodite, and encapsulation technology. As a result of the performed analysis, the authors present a promising approach for solving the problem of processing high-arsenic copper concentrates to comply with standards governing arsenic emissions into the environment, including the comprehensive processing of these raw materials using autoclave oxidation. In addition to the ensuring effective precipitation of arsenic in the form of a low-toxic compound (scorodite), this method can be used to isolate valuable components (copper, gold, silver) with their subsequent extraction into individual finished products. The obtained results establish a direction for a further in-depth study of the problem.

Keywords: arsenic, copper concentrates, arsenic oxidation, arsenic precipitation, complex processing

For citation: Vasiliev R. E., Boduen A. Ya., Vasilieva A. A. Hydrometallurgical technologies of processing arsenic raw materials. *iPolytech Journal*. 2022;26(4):677-687. (In Russ.). <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2022-4-677-687>.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время происходит значительное истощение запасов богатых легкообогащаемых руд. С каждым годом в переработку вовлекается все более бедное полиметаллическое упорное сырье. Снижение содержания ценных компонентов и повышение количества вредных примесей создает необходимость в разработке и применении комплексных технологий, позволяющих повысить эффективность и рентабельность переработки такого сырья.

Различные ученые и исследователи проводят работы, целью которых является поиск новых или усовершенствование уже существующих решений. Важными критериями при выборе технологии переработки являются минералогический и химический составы сырья, удаленность месторождений от предполагаемых предприятий, стоимость и доступность требуемых реагентов и оборудования и т.д.

Распространенным способом переработки сульфидного медного сырья является окислительный обжиг с последующей плавкой, конвертированием, отливкой анодов и электролизом [1]. Однако при наличии высокого содержания вредных примесей, в частности мышьяка, данная схема усложняется за счет внедрения системы вывода мышьяка и его соединений из процесса [2].

Мышьяк, присутствующий в минералах, в ходе гидрометаллургических и пирометаллургических процессов высвобождается из них и впоследствии попадает в окружающую среду [3]. Мышьяк стал всемирной экологической проблемой в металлургической и горнодо-

бывающей промышленности. Перед выбросом отходов, содержащих мышьяк, необходимо провести операции по его переводу в наиболее прочные и нетоксичные соединения. Начальным этапом связывания мышьяка является окисление трехвалентного мышьяка, чтобы улучшить как его удаление, так и стабильность его конечных соединений. Процесс осаждения мышьяка может быть осуществлен с использованием гидрометаллургических и пирометаллургических методов [4]. Пятивалентный мышьяк обычно утилизируют с помощью гидрометаллургических процессов, включающих нейтрализацию известью, осаждение сульфидов мышьяка, связывание мышьяка с ионами железа и образование скородита. В пирометаллургическом методе мышьяк и сера улавливаются при помощи различных систем пыле- и газоулавливания, с последующим переводом в жидкую фазу и применением специальных реагентов, с получением стабильного осадка. Данные мероприятия не только усложняют схему производства, но и увеличивают затраты [5].

Таким образом, текущая практика переработки сульфидного высокомышьяковистого медного сырья, используя пирометаллургические способы, создает необходимость модернизации системы вывода вредных примесей или поиска новых решений, в частности применения гидрометаллургических операций. Стоит отметить, что поведение мышьяка при его переводе в малотоксичные соединения индивидуально для конкретного исходного материала.

СУЩЕСТВУЮЩИЕ МЕТОДЫ РЕШЕНИЯ УДАЛЕНИЯ МЫШЬЯКА ИЗ СТОКОВ ПРОИЗВОДСТВ

Процессы окисления мышьяка. Первым шагом к удалению мышьяка в горнодобывающей и металлургической промышленности является его окисление. Слабокислотные стоки, получаемые на кислотных и медеплавильных заводах, а также стоки повторной обработки пыли плавильных и обжиговых печей содержат значительное количество трехвалентного мышьяка. Поэтому окисление As (III) необходимо для его максимального удаления из раствора и повышения стабильности осадков. Окисление трехвалентного мышьяка до пятивалентного может происходить в условиях окружающей среды в присутствии кислорода, однако без катализаторов этот процесс протекает медленно.

Для достижения необходимой скорости реакции требуется использовать сильные окислители, такие как пероксид водорода, озон, смесь сернистого газа и кислорода, хлор и гипохлорит натрия.

Применение воздуха и кислорода в окислении As (III) ограничено из-за очень низкой скорости окисления [6]. Было установлено, что пропускание воздуха через раствор, содержащий 200 мкг/л As (III), в течение пяти дней привело к окислению мышьяка всего на 25%.

Пероксид водорода является важным окислителем в гидрометаллургических процессах. Пероксид водорода в 100% избытке может действовать как эффективный окислитель мышьяка в широком диапазоне pH, особенно в щелочной среде при комнатной температуре [7]. Проведен ряд исследований, показывающий, что скорость окисления мышьяка пероксидом водорода зависит от начальной концентрации арсенита, температуры, количества самого пероксида, а также ионов металлов. В специализированном источнике 2005 г. [7] Ritcey G. M. «Ecometales» (Чили): пероксид водорода используется в качестве окислителя в промышленности – на предприятии, осуществляющем утилизацию мышьяка из стоков производства меди путем осаждения его виде скородита (рисунок). Пероксид водорода имеет высокую стоимость, однако

на данном предприятии концентрация арсенита составляет менее 15% от общего количества мышьяка, что делает использование данного метода экономически целесообразным [8].

Феррат-ион, в котором железо находится в степени окисления +6, считается сильным окислителем и коагулянт для очистки сточных вод в широком диапазоне pH. В ряде проведенных исследований [9, 10] авторы утверждают, что использование железоосновных окислителей позволяет окислить арсениты на 90%. Однако этот метод неэкономичен, поскольку соли Fe (VI) являются относительно дорогими расходными реагентами.

Озон является еще одним реагентом для окисления, который может эффективно перевести трехвалентный мышьяк в пятивалентный [6]. Озон обладает высокой окислительной способностью, поэтому он все чаще используется для очистки различного типа вод. Реакция окисления мышьяка озоном существенно зависит от уровня pH. Чтобы повысить эффективность метода озонирования для окисления As (III), газ должен быть диспергирован в водном растворе в виде микропузырьков, уравнение (1). Проведенные исследования [11, 12] показали, что As (III) был полностью окислен до As (V) в течение 20 мин под действием озона, когда начальная концентрация мышьяка (III) составляла 40–200 мкг/дм³.



Кислород, смешанный с диоксидом серы, используется для окисления трехвалентного мышьяка. За протекание данного процесса отвечают гидроксильные радикалы, которые образуются в результате взаимодействия S (IV) с кислородом. Смесь SO₂/O₂ является относительно менее дорогостоящим реагентом, чем другие окислители, используемые для перевода мышьяка в пятивалентное состояние. Различные параметры, такие как pH раствора, температура, молярное соотношение SO₂/O₂ в газовой смеси, скорость подачи сернистого газа и скорость перемешивания, могут значительно контролировать скорость окислительных процессов, уравнение (2). Газовая

смесь SO_2/O_2 также может использоваться для соосаждения мышьяка и железа из раствора в виде арсената железа. В работах [8, 13] было также показано, что гетит с начальной концентрацией $17,6 \text{ г/дм}^3$ при $\text{pH} = 0,75$ не только ускорял скорость окисления As(III) при 90°C , но и способствовал образованию

скородитовых осадков. Стоит отметить, что кислотонейтрализующая способность гетита привела к снижению количества нейтрализующего реагента, необходимого для корректировки pH .

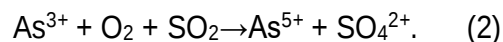
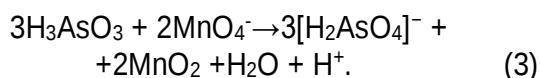


Схема водоочистки на заводе «Ecometales» (Чили)
Water treatment diagram at the Ecometales plant (Chile)

Перманганат-ион считается подходящим окислителем для очистки как питьевой воды, так и подземных вод [14]. Реакция окисления As (III) с помощью перманганат иона характеризуется высокой скоростью и небольшой зависимостью от уровня pH. Проведенные исследования в работах [14, 15] позволили установить, что окисление происходит в три последовательных этапа:

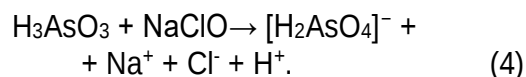
- 1) сорбция As (III) в твердый продукт;
- 2) окисление до As (V);
- 3) десорбция As (V) в раствор.

Стоит отметить, что окисление As (III) приводит к восстановлению MnO_2 и, следовательно, образованию As (V) и Mn (II) при низком уровне pH, уравнение (3).



Гипохлорит натрия является сильным окислителем для As (III). Применение соединений хлора для окисления мышьяка представлено в работе [16]. Трехвалентный мышьяк с начальным содержанием 50 и 300 $мкг/дм^3$, присутствующий в деминерализованной воде, был полностью окислен в присутствии ионов гипохлорита, где соотношение концентрации окислителя и мышьяка составило 3:1 за 5 мин в диапазоне pH от 5 до 8. Диоксид хлора и монохлорамина оказались неэффективны для окисления мышьяка. Так, 100-кратная стехиометрическая загрузка диоксида хлора привела к окислению 76% As (III) в течение 5 мин при pH = 8,3. Авторы утверждают, что 60% трехвалентного мышьяка из раствора деминерализованной воды с концентрацией 50 $мкг/дм^3$ было окислено до пятивалентного диоксидом хлора через два дня. Однако степень окисления мышьяка в реальных грунтовых водах при той же его концентрации и соотношении с окислителем увеличилась до 80% при времени эксперимента равным 30 мин. Авторы связывают это с наличием различных ионов в воде, в частности металлов, которые ускоряют процесс окисления мышьяка. Более того, 100% окисление As (III) было достигнуто как для деминерализованной, так и для природной неочищенной воды после двух дней контакта при pH = 6, когда

соотношение концентрации монохлорамина к As (III) составило 3:1. Окисление арсенита монохлорамином и диоксидом хлора сильно зависит от уровня pH. Диссоциация монохлорамина ускоряется в воде при снижении уровня pH, и в этой связи становится доступно большее количество ионов хлора для окисления трехвалентного мышьяка, уравнение (4).



Активированный уголь ускоряет реакцию окисления арсенита до арсената в присутствии кислорода. Было показано, что 90% As (III) было окислено при использовании 5–10 $г/дм^3$ активированного угля за 20–30 мин, когда начальная концентрация As (III) в воде составляла 40 $мкг/дм^3$ [6]. В 2014 г. был разработан новый метод окисления мышьяка, в котором для ускорения реакции его окисления используется активированный уголь, а в качестве расходного реагента применяется только кислород [17]. Данный процесс протекает в кислых условиях при температуре и давлении окружающей среды менее чем за сутки и имеет эффективность окисления до 99%. Одна из гипотез для описания нового процесса, предложенная авторами, заключается в том, что вода и кислород реагируют на поверхности активированного угля с образованием сильного окислителя, например, пероксида водорода, который затем реагирует с арсенитом с последующим образованием арсената. По мнению авторов, о вероятности такого механизма протекания процесса могут свидетельствовать следующие два факта:

1) использование чистого кислорода повышает скорость реакции окисления по сравнению с использованием воздуха;

2) в непрерывных и серийных экспериментах наблюдаются незначительные изменения уровня pH-системы.

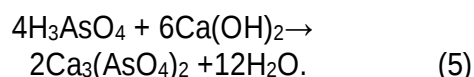
Процесс окисления различных минералов, в том числе минералов мышьяка, при помощи специальных бактерий и микроорганизмов получил название «биоокисление». Медная промышленность с 1900-х годов использует кучное и отвальное биовыщелачивание для обработки медных руд с низким содержанием

меди [18, 19]. Биоокисление значительно повышает скорость процессов окисления при наличии таких бактерий, как *Thiobacillus thiooxidans* и *Thiobacillus ferrooxidans* [20]. В конце 1970-х годов компания «Glencor Process Research» в Южной Африке разработала процесс BIOX™, в котором происходит окисление арсенит-иона до арсенат-иона, с последующим его выводом в виде арсената железа [21, 22].

ПРОЦЕССЫ ОСАЖДЕНИЯ МЫШЬЯКА

Осаждение является широко используемым процессом для удаления мышьяка из отходов производства [23]. Наиболее распространенными малорастворимыми соединениями мышьяка в гидрометаллургических процессах являются следующие: сульфиды мышьяка, арсенит и арсенат кальция, арсенат железа. Каждое из этих соединений обладает относительно низкой растворимостью в соответствующем диапазоне pH.

Нейтрализация известью (CaO) – это простой метод осаждения мышьяка в виде арсенита или арсената кальция при pH = 11–12. Тип образующегося осадка и его растворимость зависят от уровня pH-раствора, температуры, времени осаждения и начального молярного соотношения Ca:As. Осадки образуются в результате добавления извести к мышьяксодержавшему раствору, уравнение (5). Нейтрализация известью является относительно экономичным процессом осаждения мышьяка, однако осадки демонстрируют низкую стабильность в течение длительного промежутка времени, и поэтому должны складироваться на специальных полигонах [24].



На медеплавильном заводе компании «Atlantic Copper» (Испания) был разработан новый процесс обработки мышьяксодержавшего кислого раствора с целью сокращения объема отходов, подлежащих захоронению, и связанных с этим расходов [25].

Эта технология включает три этапа:

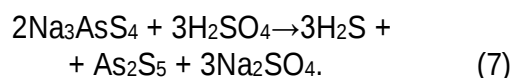
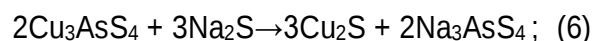
1) добавление извести при температуре 50–80°C для осаждения гипса при pH < 1;

2) повышение уровня pH до 12 для осаждения гипса, арсенита кальция и гидроксидов тяжелых металлов;

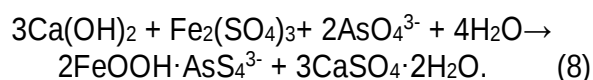
3) осаждение остаточного арсенита в виде железистого арсенита при pH = 7 с молярным соотношением Fe:As более 3:1.

Полученные арсениты кальция и железа сбрасываются в хвостохранилище, а гипс, полученный на первом этапе, продается в качестве побочного продукта цементным заводам.

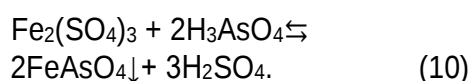
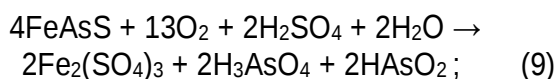
Осаждение сульфидов мышьяка. Процесс щелочного выщелачивания сульфидом натрия был впервые применен для удаления сурьмы из тетраэдрита с целью улучшения серебряных концентратов [26]. Сущность метода заключается в следующем: сырье выщелачивается с помощью Na_2S в присутствии NaOH при температуре 80–105°C (уравнение 6, 7); эта температура ниже температуры кипения раствора гидроксида и сульфида натрия. В результате данного приема мышьяк количественно переходит в раствор. После разделения жидкой и твердой фаз, тиоарсенат натрия кристаллизуют путем выпаривания, охлаждения и фильтрации. Затем кристаллы обрабатывают серной кислотой с образованием As_2S_5 [27, 28]:



Соосаждение мышьяка с помощью ионов железа. Нейтрализация растворов, содержащих ионы Fe (III), приводит к образованию оксигидроксидной фазы железа, известной как ферригидрит (FH), уравнение (8). FH как адсорбент проявляет хорошие сорбционные свойства для поглощения катионов и анионов, таких как AsO_4^{3-} [29]. Этот метод является лучшей демонстрационной доступной технологией (BDAT – от англ. Best Demonstrated Available Technology) для обработки кислых мышьяксодержавших сточных растворов [30].



Осаждение скородита. Скородит (кристаллический арсенат железа) является встречающимся в природе вторичным минералом мышьяка с химической формулой: $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Он часто ассоциируется с мышьяксодержащими первичными минералами, такими как арсенопирит [31] и энаргит [32, 33]. Выветривание первичных минералов, включая химические и биологические механизмы окисления, способствует растворению арсенатных и железистых ионов, а следовательно, образованию скородита, уравнения (9) и (10). Скородиты природного происхождения содержат 30% As и имеют молярное соотношение $\text{Fe}:\text{As} = 1:1$. В настоящее время большое внимание уделяется скородиту для осаждения и удаления мышьяка благодаря высокой стабильности данного соединения в кислых и нейтральных условиях [34]. Для эффективного осаждения мышьяка достаточно молярного отношения $\text{Fe}:\text{As} = 1-1,5:1$, содержание мышьяка в полученном продукте достигает 25–30%. Кроме того, благодаря кристаллической структуре, скородиты демонстрируют высокую скорость осаждения и хорошие фильтрационные свойства:



Технология инкапсуляции. Инкапсуляция – это метод, при котором загрязняющие вещества, содержащие тяжелые металлы/металлоиды, в виде мелких частиц или крупных блоков изолируются внутри инертного соединения с высокой структурной целостностью. Это позволяет минимизировать площадь поверхности опасных отходов, подвергающихся воздействию выщелачивающего раствора и последующему растворению токсичных материалов. Метод инкапсуляции осуществляется посредством химического взаимодействия (процессы на основе цемента, извести и фосфатов), физического взаимодействия (нехи-

мическая инкапсуляция) и термического взаимодействия (стеклование и инкапсуляция термопластичными полимерами) между отходами и твердеющими реагентами [35].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В качестве основного способа очистки был выбран метод осаждения мышьяка в форме скородита при автоклавном окислении медного концентрата. Данная технология является перспективной для исследования, так как позволяет не только удалять вредные примеси, в частности мышьяк, из технологического процесса в устойчивой и малотоксичной форме, но и разделять ценные компоненты (медь, золото, серебро) с последующим их переводом в самостоятельные продукты.

В результате проведенного анализа были сделаны следующие выводы:

1. Проблема переработки сырья с высоким содержанием мышьяка является актуальной, что подтверждается работами различных исследователей всего мира.

2. Пирометаллургические способы переработки медных концентратов нуждаются в использовании сложных системы пыле- и газоочистки для снижения выбросов в окружающую среду.

3. Подавляющее большинство существующих методов выделения мышьяка в малотоксичные соединения являются гидрометаллургическими.

4. Более устойчивыми являются соединения пятивалентного мышьяка.

5. Соосаждение мышьяка при помощи ионов железа является наилучшей известной в данное время технологией.

6. Осаждение мышьяка в форме скородита является эффективным методом, но требует параллельного извлечения ценных компонентов для снижения затрат на очистку.

7. Процесс автоклавного окислительного выщелачивания позволит переводить мышьяк в малорастворимую форму (скородит), а также разделять ценные компоненты и переводить их в самостоятельные продукты.

Список источников

1. Зайцев П. В., Кравченко Н. А. Гидрометаллургическое извлечение меди и серебра из концентратов флотации смешанной руды // Цветные металлы. 2020. № 9. Р. 84–91. <https://doi.org/10.17580/tsm.2020.09.07>.
2. Mikula K., Izydorczyk G., Skrzypczak D., Moustakas K., Witek-Krowiak A., Chojnacka K. Value-added strategies for the sustainable handling, disposal, or value-added use of copper smelter and refinery wastes // Journal of Hazardous Materials. 2021. Т. 403. Р. 123602. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123602>.
3. Селиванов Е. Н., Новиков Д. О., Беляков В. В., Скопов Г. В. Распределение мышьяка по продуктам пирометаллургической переработки медно-цинкового концентрата // Цветные металлы. 2020. Vol. 1. Р. 14–18. <https://doi.org/10.17580/tsm.2020.01.02>.
4. Бодуэн А. Я., Петров Г. В., Кобылянский А. А., Булаев А. Г. Сульфидное выщелачивание медного концентрата с высоким содержанием мышьяка // Обогащение руд. 2022. № 1. С. 14–19. <https://doi.org/10.17580/or.2022.01.03>.
5. Strauss J. A., Bazhko V., Ventruti G., Liguó X., Gomez M. A. Arsenic behavior during the treatment of refractory gold ores via POX: characterization of Fe-AsO₄-SO₄ precipitates // Hydrometallurgy. 2021. Vol. 203. Р. 105616. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105616>.
6. Bissen M., Frimmel F. H. Arsenic – a Review. Part II: Oxidation of arsenic and its removal in water treatment // Acta hydrochimica et hydrobiologica. 2003. Vol. 31. Iss. 2. Р. 97–107. <https://doi.org/10.1002/ahch.200300485>.
7. Ritcey G. M. Tailings management in gold plants // Hydrometallurgy. 2005. Vol. 78. Iss. 1-2. Р. 3–20. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.01.001>.
8. Jia Yongfeng, Demopoulos G. P. Coprecipitation of arsenate with iron (III) in aqueous sulfate media: effect of time, lime as base and co-ions on arsenic retention // Water Research. 2008. Vol. 42. Iss. 3. Р. 661–668. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.08.017>.
9. Pucek R., Tuček J., Kolařík J., Filip J., Marušák Z., Sharma V. K., Zbořil R. Ferrate(VI)-induced arsenite and arsenate removal by in situ structural incorporation into magnetic iron (III) oxide nanoparticles // Environmental Science & Technology. 2013. Vol. 47. Iss. 7. Р. 3283–3292. <https://doi.org/10.1021/es3042719>.
10. Hao Linlin, Liu Mengzhu, Wang Nannan, Li Guiju. A critical review on arsenic removal from water using iron-based adsorbents // The Royal Society of Chemistry. 2018. Vol. 3. Iss. 69. Р. 39545–39560. <https://doi.org/10.1039/C8RA08512A>.
11. Khuntia S., Majumder S. K., Ghosh P. Oxidation of As(III) to As(V) using ozone microbubbles // Chemosphere. 2014. Vol. 97. Р. 120–124. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.046>.
12. Dodd M. C., Vu Ngoc Duy, Ammann A., Le Van Chieu, Kissner R., Pham Hung Viet, et al. Kinetics and mechanistic aspects of As(III) oxidation by aqueous chlorine, chloramines, and ozone: relevance to drinking water treatment // Environmental Science & Technology. 2006. Vol. 40. Iss. 10. Р. 3285–3292. <https://doi.org/10.1021/es0524999>.
13. Zhang W., Singh P., Muir D. M. SO₂/O₂ as an oxidant in hydrometallurgy // Minerals Engineering. 2000. Vol. 13. Iss. 13. Р. 1319–1328. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(00\)00115-1](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(00)00115-1).
14. Lee Giehyeon, Song Kyungsun, Bae Jongseong. Permanganate oxidation of arsenic(III): reaction stoichiometry and the characterization of solid product // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2011. Vol. 75. Iss. 17. Р. 4713–4727. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.02.043>.
15. Lafferty B. J., Ginder-Vogel M., Sparks D. L. Arsenite oxidation by a poorly crystalline manganese-oxide 1. Stirred-flow experiments // Environmental Science & Technology. 2010. Vol. 44. Iss. 22. Р. 8460–8466. <https://doi.org/10.1021/es102013p>.
16. Sorlini S., Gialdini F. Conventional oxidation treatments for the removal of arsenic with chlorine dioxide, hypochlorite, potassium permanganate and monochloramine // Water Research. 2010. Vol. 44. Iss. 19. Р. 5653–5659. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.06.032>.
17. Patente no. 10077487, United States of America. Method for arsenic oxidation and removal from process and waste solutions / Yeonuk Choi, A. G. Gharelar, N. Ahern. Depose 28.05.2014; publ. 04.12.2014.
18. Адамов Э. В., Панин В. В. Биотехнология металлов: реальность и перспективы // Записки Горного института. 2005. Т. 165. С. 10–11.
19. Marsden J. O. Overview of gold processing techniques around the world // Mining, Metallurgy & Exploration. 2006. Vol. 23. Iss. 3. Р. 121–125. <https://doi.org/10.1007/BF03403198>.
20. Теляков Н. М., Дарьин А. А., Луганов В. А. Перспективы применения биотехнологий в металлургии и обогащении // Записки Горного института. 2016. Т. 217. С. 113–124.
21. Bulaev A., Elkina Y., Melamud V. Copper and zinc bioleaching from arsenic-containing polymetallic concentrate // 19th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2019 (Sofia, 9–11 December 2019). Sofia, 2019. Vol. 19. Iss. 6.3. Р. 83–88. <https://doi.org/10.5593/sgem2019V6.3/S08.011>.
22. Nan Xin-yuan, Cai Xin, Kong Jun. Pretreatment process on refractory gold ores with as // The Iron and Steel Institute of Japan. 2014. Vol. 54, Iss. 3. Р. 543–547. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.54.543>.
23. Качор О. Л., Сарапулова Г. И., Богданов А. В. Исследование возможности иммобилизации подвижных форм мышьяка в техногенных субстратах // Записки Горного института. 2019. Т. 239. С. 596–602. <https://doi.org/10.31897/PMI.2019.5.596>.
24. Zhu Y. N., Zhang X. H., Xie Q. L., Wang D. Q., Cheng G. W. Solubility and stability of calcium arsenates at 25°C // Water, Air, and Soil Pollution. 2006. Vol. 169. Р. 221–238. <https://doi.org/10.1007/s11270-006-2099-y>.
25. Nazari A. M., Radzinski R., Ghahreman A. Review of arsenic metallurgy: treatment of arsenical minerals and the immobilization of arsenic // Hydrometallurgy. 2017. Vol. 174. Р. 258–281. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.10.011>.

26. Filippou D., St-Germain P., Grammatikopoulos T. Recovery of metal values from copper–arsenic minerals and other related resources // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 2007. Vol. 28. Iss. 4. P. 247–298. <https://doi.org/10.1080/08827500601013009>.
27. Мамяченков С. В., Анисимова О. С., Костина Д. А. Совершенствование процесса осаждения трисульфида мышьяка из промывных вод серно-кислотного производства медеплавильных заводов // *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2017. Iss. 2. С. 36–42. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2017-2-36-42>.
28. Zhang Shaojian, Peiffer Stefan, Liao Xiaoting, Yang Zhengheng, Ma Xiaoming, He Di. Sulfidation of ferric (hydr) oxides and its implication on contaminants transformation: a review // *Science of The Total Environment*. 2022. Vol. 816. P. 151574. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151574>.
29. Riveros P. A., Dutrizac J. E., Spencer P. Arsenic disposal practices in the metallurgical industry // *Canadian Metallurgical Quarterly*. 2001. Vol. 40. Iss. 4. P. 395–420. <https://doi.org/10.1179/cmqr.2001.40.4.395>.
30. Adelman J. G., Elouatik S., Demopoulos G. P. Investigation of sodium silicate-derived gels as encapsulants for hazardous materials – the case of scorodite // *Journal of Hazardous Materials*. 2015. Vol. 292. P. 108–117. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.03.008>.

31. Corkhill C. L., Vaughan D. J. Arsenopyrite oxidation – a review // *Applied Geochemistry*. 2009. Vol. 24. Iss. 12. P. 2342–2361. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.09.008>.
32. Lattanzi P., Da Pelo S., Musu E., Atzei D., Elsener B., Fantauzzi M. Enargite oxidation: a review // *Earth-Science Reviews*. 2008. Vol. 86. Iss. 1–4. P. 62–88. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2007.07.006>.
33. Zhao Yu, Zhao Hongbo, Abashina T., Vainshtein M. Review on arsenic removal from sulfide minerals: an emphasis on enargite and arsenopyrite // *Minerals Engineering*. 2021. Vol. 172. P. 107133. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107133>.
34. Касымова Д. Р., Фокина С. Б. Влияние параметров автоклавной переработки упорного сульфидного золотосодержащего сырья на переход мышьяка в жидкую фазу // *Металлургия XXI столетия глазами молодых: сб. докл. III Международ. науч.-практ. конф. молодых ученых и студентов (г. Донецк, 25 мая 2017)*. Донецк: Изд-во Донецкого национального технического университета, 2017. С. 227–229.
35. Conner J. R., Hoeffner S. L. A Critical Review of Stabilization/Solidification Technology // *Environmental Science and Technology*. 1998. Vol. 28. Iss. 4. P. 397–462. <https://doi.org/10.1080/10643389891254250>.

References

1. Zaitsev P. V., Kravchenko N. A. Hydrometallurgical recovery of copper and silver from flotation concentrates obtained from mixed ore. *Tsvetnye Metally*. 2020;9:84–91. (In Russ.). <https://doi.org/10.17580/tsm.2020.09.07>.
2. Mikula K., Izydorczyk G., Skrzypczak D., Moustakas K., Witek-Krowiak A., Chojnacka K. Value-added strategies for the sustainable handling, disposal, or value-added use of copper smelter and refinery wastes. *Journal of Hazardous Materials*. 2021;403:123602. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123602>.
3. Selivanov E. N., Novikov D. O., Belyakov V. V., Skopov G. V. Distribution of arsenic between the pyrometallurgical products of copper-zinc concentrate. *Tsvetnye Metally*. 2020;1:14–18. (In Russ.). <https://doi.org/10.17580/tsm.2020.01.02>.
4. Boduen A. Ya., Petrov G. V., Kobylansky A. A., Bulaev A. G. Sulphide leaching of high-grade arsenic copper concentrates. *Obogashchenie Rud*. 2022;1:14–19. (In Russ.). <https://doi.org/10.17580/or.2022.01.03>.
5. Strauss J. A., Bazhko V., Ventruti G., Ligu X., Gomez M. A. Arsenic behavior during the treatment of refractory gold ores via POX: characterization of Fe-AsO₄-SO₄ precipitates. *Hydrometallurgy*. 2021;203:105616. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105616>.
6. Bissen M., Frimmel F. H. Arsenic – a Review. Part II: Oxidation of arsenic and its removal in water treatment. *Acta hydrochimica et hydrobiologica*. 2003;31(2):97–107. <https://doi.org/10.1002/ahch.200300485>.
7. Ritcey G. M. Tailings management in gold plants. *Hydrometallurgy*. 2005;78(1–2):3–20. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.01.001>.

8. Jia Yongfeng, Demopoulos G. P. Coprecipitation of arsenate with iron (III) in aqueous sulfate media: effect of time, lime as base and co-ions on arsenic retention. *Water Research*. 2008;42(3):661–668. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.08.017>.
9. Prucek R., Tuček J., Kolařík J., Filip J., Marušák Z., Sharma V. K., Zbořil R. Ferrate(VI)-induced arsenite and arsenate removal by in situ structural incorporation into magnetic iron (III) oxide nanoparticles. *Environmental Science & Technology*. 2013;47(7):3283–3292. <https://doi.org/10.1021/es3042719>.
10. Hao Linlin, Liu Mengzhu, Wang Nannan, Li Guiju. A critical review on arsenic removal from water using iron-based adsorbents. *The Royal Society of Chemistry*. 2018;3(69):39545–39560. <https://doi.org/10.1039/C8RA08512A>.
11. Khuntia S., Majumder S. K., Ghosh P. Oxidation of As(III) to As(V) using ozone microbubbles. *Chemosphere*. 2014;97:120–124. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.046>.
12. Dodd M. C., Vu Ngoc Duy, Ammann A., Le Van Chieu, Kissner R., Pham Hung Viet, et al. Kinetics and mechanistic aspects of As(III) oxidation by aqueous chlorine, chloramines, and ozone: relevance to drinking water treatment. *Environmental Science & Technology*. 2006;40(10):3285–3292. <https://doi.org/10.1021/es0524999>.
13. Zhang W., Singh P., Muir D. M. SO₂/O₂ as an oxidant in hydrometallurgy. *Minerals Engineering*. 2000;13(13):1319–1328. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(00\)00115-1](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(00)00115-1).
14. Lee Giehyeon, Song Kyungsun, Bae Jongseong. Permanganate oxidation of arsenic(III): reaction stoichiometry

and the characterization of solid product. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2011;75(17):4713-4727. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.02.043>.

15. Lafferty B. J., Ginder-Vogel M., Sparks D. L. Arsenite oxidation by a poorly crystalline manganese-oxide 1. Stirred-flow experiments. *Environmental Science & Technology*. 2010;44(22):8460-8466. <https://doi.org/10.1021/es102013p>.

16. Sorlini S., Gialdini F. Conventional oxidation treatments for the removal of arsenic with chlorine dioxide, hypochlorite, potassium permanganate and monochloramine. *Water Research*. 2010;44(19):5653-5659. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.06.032>.

17. Choi Yeonuk, Gharelar A. G., Ahern N. Method for arsenic oxidation and removal from process and waste solutions. Patent US, no. 10077487; 2014.

18. Adamov E. V., Panin V. V. Biotechnology of metals: reality and prospects. *Zapiski Gornogo Instituta = Journal of Mining Institute*. 2005;165:10-11. (In Russ.).

19. Marsden J. O. Overview of gold processing techniques around the world. *Mining, Metallurgy & Exploration*. 2006;23(3):121-125. <https://doi.org/10.1007/BF03403198>.

20. Telyakov N. M., Daryin A. A., Luganov V. A. Prospects of biotechnologies application in metallurgy and enrichment. *Zapiski Gornogo Instituta = Journal of Mining Institute*. 2016;217:113-124. (In Russ.).

21. Bulaev A., Elkina Y., Melamud V. Copper and zinc bioleaching from arsenic-containing polymetallic concentrate. In: *19th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2019*. 9–11 December 2019, Sofia. Sofia; 2019, vol. 19, iss. 6.3, p. 83-88. <https://doi.org/10.5593/sgem2019V6.3/S08.011>.

22. Nan Xin-yuan, Cai Xin, Kong Jun. Pretreatment process on refractory gold ores with as. *The Iron and Steel Institute of Japan*. 2014;54(3):543-547. <https://doi.org/10.2355/isi-jinternational.54.543>.

23. Kachor O. L., Sarapulova G. I., Bogdanov A. V. Investigation of the possibility of immobilisation of mobile forms of arsenic in technogenic soils. *Zapiski Gornogo Instituta = Journal of Mining Institute*. 2019;239:596-602. (In Russ.). <https://doi.org/10.31897/PMI.2019.5.596>.

24. Zhu Y. N., Zhang X. H., Xie Q. L., Wang D. Q., Cheng G. W. Solubility and stability of calcium arsenates at 25°C. *Water, Air, and Soil Pollution*. 2006;169:221-238. <https://doi.org/10.1007/s11270-006-2099-y>.

25. 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>.

26. Filippou D., St-Germain P., Grammatikopoulos T. Recovery of metal values from copper–arsenic minerals

and other related resources. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 2007;28(4):247-298. <https://doi.org/10.1080/08827500601013009>.

27. Mamyachenkov S. V., Anisimova O. S., Kostina D. A. Improvement of arsenic trisulfide precipitation from sulfuric acid production flush waters at copper works. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya = Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2017;(2):36-42. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2017-2-36-42>.

28. Zhang Shaojian, Peiffer Stefan, Liao Xiaoting, Yang Zhengheng, Ma Xiaoming, He Di. Sulfidation of ferric (hydr) oxides and its implication on contaminants transformation: a review. *Science of The Total Environment*. 2022;816:151574. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151574>.

29. Riveros P. A., Dutrizac J. E., Spencer P. Arsenic disposal practices in the metallurgical industry. *Canadian Metallurgical Quarterly*. 2001;40(4):395-420. <https://doi.org/10.1179/cm.2001.40.4.395>.

30. Adelman J. G., Elouatik S., Demopoulos G. P. Investigation of sodium silicate-derived gels as encapsulants for hazardous materials – the case of scorodite. *Journal of Hazardous Materials*. 2015;292:108-117. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.03.008>.

31. Corkhill C. L., Vaughan D. J. Arsenopyrite oxidation – a review. *Applied Geochemistry*. 2009;24(12):2342-2361. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.09.008>.

32. Lattanzi P., Da Pelo S., Musu E., Atzei D., Elsener B., Fantauzzi M. Enargite oxidation: a review. *Earth-Science Reviews*. 2008;86(1-4):62-88. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2007.07.006>.

33. Zhao Yu, Zhao Hongbo, Abashina T., Vainshtein M. Review on arsenic removal from sulfide minerals: an emphasis on enargite and arsenopyrite. *Minerals Engineering*. 2021;172:107133. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107133>.

34. Kasymova D. R., Fokina S. B. Influence of pressure treatment parameters of refractory sulphide gold-containing raw materials on arsenic transition to the liquid phase. In: *Metallurgiya XXI stoletiya glazami molodyh: sbornik dokladov III Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferencii molodyh uchenykh i studentov = Metallurgy of the 21st century through the eyes of the young: Collected reports of the 3rd International scientific and practical conference of young scientists and students*. 25 May 2017, Doneck. Doneck: Donetsk National Technical University; 2017, p. 227-229. (In Russ.).

35. Conner J. R., Hoeffner S. L. A Critical review of stabilization/solidification technology. *Environmental Science and Technology*. 1998;28(4):397-462. <https://doi.org/10.1080/10643389891254250>.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Васильев Роман Евгеньевич,
аспирант,
Санкт-Петербургский горный университет,
199106, г. Санкт-Петербург, 21-я линия В.О., 2, Россия

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Roman E. Vasiliev,
Postgraduate Student,
St. Petersburg Mining University,
2, 21st Line, St. Petersburg 199106, Russia

Бодуэн Анна Ярославовна,
кандидат технических наук, доцент,
доцент кафедры металлургии,
Санкт-Петербургский горный университет,
199106, г. Санкт-Петербург, 21-я линия В.О., 2, Россия

Anna Ya. Boduen,
Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor,
Associate Professor of the Metallurgy Department,
St. Petersburg Mining University,
2, 21st Line, St. Petersburg 199106, Russia

Васильева Анна Андреевна,
аспирант,
Санкт-Петербургский горный университет,
199106, г. Санкт-Петербург, 21-я линия В.О., 2, Россия

Anna A. Vasilieva,
Postgraduate Student,
St. Petersburg Mining University,
2, 21st Line, St. Petersburg 199106, Russia

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Contribution of the authors

The authors contributed equally to the preparation of the article.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Conflict of interests

The authors declare no conflicts of interests.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

Информация о статье

Статья поступила в редакцию 15.03.2022; одобрена после рецензирования 03.08.2022; принята к публикации 15.11.2022.

Information about the article

The article was submitted 15.03.2022; approved after reviewing 03.08.2022; accepted for publication 15.11.2022.