

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ МЫШЬЯКА ИЗ МЕДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ПСЕВДОБРУКИТОМ

© 2017 г. **Х.Б. Омаров, З.Б. Абсат, С.К. Алдабергенова, Н.Ж. Рахимжанова, А.А. Музаппаров**

Карагандинский государственный университет им. акад. Е.А. Букетова, Республика Казахстан

Статья поступила в редакцию 26.04.17 г., доработана 16.06.17 г., подписана в печать 31.08.17 г.

Представлены результаты экспериментов очистки растворов медного производства от мышьяка псевдобрукитом (Fe_2TiO_5). С использованием вероятностно-детерминированного планирования эксперимента на четырех уровнях были изучены свойства псевдобрукита как осадителя мышьяка в медных сернокислых растворах. В качестве варьируемых факторов выбраны: кратность дозирования осадителя (КДО) – 1+4; соотношение осадителя к мышьяку ($\text{Fe}_2\text{TiO}_5 : \text{As}$) – (1+2,5):1; температура процесса – 25+60 °С; концентрация H_2SO_4 – 120+200 г/л; продолжительность опыта – 15+60 мин. Для исследования процесса осаждения мышьяка из медного электролита использован технологический раствор ТОО «Корпорация «Казахмыс» (г. Балхаш) с содержанием компонентов, г/л: 50,7 Cu, 7,75 Ni, 9,83 As, 200 H_2SO_4 и др. По результатам рентгенофазового и ИК-спектроскопического анализов идентифицировано и подтверждено наличие арсенат-иона в составе твердых осадков в виде комплексного соединения гидроксосульфата арсената железа и пироарсената железа. На основе графических зависимостей степени осаждения мышьяка от исследуемых факторов определены значимые параметры (соотношение осадителя к мышьяку, температура рабочего раствора и продолжительность опыта), которые определяют эффективность извлечения мышьяка в твердую фазу псевдобрукитом. Выведена обобщенная формула математической зависимости степени осаждения мышьяка псевдобрукитом от условий проведения процесса (уравнение Протодьяконова). Установлены оптимальные условия проведения процесса очистки медного электролита, при которых более 60 % мышьяка извлекается в осадок. Разработан новый способ очистки медного электролита от мышьяка псевдобрукитом.

Ключевые слова: титансодержащие минералы, псевдобрукит Fe_2TiO_5 , медный электролит, мышьяк, степень осаждения, железо, гидроксосульфат арсенат, пироарсенат, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия.

Омаров Х.Б. – докт. хим. наук, профессор кафедры неорганической и технической химии (НТХ), проректор по научной работе КарГУ им.акад. Е.А.Букетова (100028, Респ. Казахстан, г. Караганда, ул. Университетская, 28). E-mail: Omarov_hb@ksu.kz.

Абсат З.Б. – канд. хим. наук, доцент кафедры химической технологии и нефтехимии (ХТН) КарГУ (100024, Респ. Казахстан, г. Караганда, ул. Муқанова, 41). E-mail: zaure.absat.76@mail.ru.

Алдабергенова С.К. – канд. хим. наук, доцент кафедры НТХ КарГУ. E-mail: aldsau@mail.ru.

Рахимжанова Н.Ж. – канд. хим. наук, доцент кафедры ХТН КарГУ. E-mail: raximzhanova82@mail.ru.

Музаппаров А.А. – магистрант кафедры НТХ КарГУ. E-mail: asylbek77794@mail.ru.

Для цитирования: Омаров Х.Б., Абсат З.Б., Алдабергенова С.К., Рахимжанова Н.Ж., Музаппаров А.А. Исследование процесса осаждения мышьяка из медного электролита псевдобрукитом // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 6. С. 11–19. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-6-11-19.

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

Study of arsenic sedimentation from copper electrolyte with pseudobrookite

The article presents the results of experimental cleaning of copper manufacture solutions from arsenic with pseudobrookite (Fe_2TiO_5). The stochastic-determined design of experiment at four levels was used to study the properties of pseudobrookite as an arsenic precipitator in copper sulphuric acid solutions. The following variable factors were selected: frequency rate of precipitator dispensing: 1–4; precipitator-to-arsenic ratio ($\text{Fe}_2\text{TiO}_5 : \text{As}$): (1+2,5):1; process temperature (t , °C): 25–60; sulfuric acid concentration (H_2SO_4 g/l): 120–200; experiment duration (time, minutes): 15–60. The process of arsenic sedimentation from copper electrolyte was studied using the process solution of Kazakhmys Corporation LLC (Balkhash) with the following component contents, g/l: 50,7 Cu; 7,75 Ni; 9,83 As; 200,0 H_2SO_4 , etc. X-ray and IR spectroscopy identified and confirmed the presence of arsenate ion in the solid sediment composition as a complex compound of iron hydroxysulphate arsenate and iron pyroarsenate. The plots of arsenic sedimentation rate versus studied factors were made to determine significant parameters (precipitator-to-arsenic ratio, working solution temperature and experiment duration) that determine the efficiency of arsenic extraction to a solid phase with pseudobrookite. The generalized formula for the mathematical dependence of the degree of arsenic sedimentation with pseudobrookite on the process conditions (Protodyakonov equation) was calculated. Optimal conditions for the process of copper electrolyte purifi-

cation were determined where over 60 % of arsenic is extracted to the sediment. A new method for copper electrolyte cleaning from arsenic with pseudobrookite was developed.

Keywords: titaniferous minerals, Fe_2TiO_5 pseudobrookite, copper electrolyte, arsenic, sedimentation rate, iron, hydroxysulphate arsenate, pyroarsenate, X-ray analysis, IR spectroscopy.

Omarov Kh.B. – Dr. Sci. (Chem.), Prof., Department inorganic and technical chemistry (ITCh), Prorector on research work, Karaganda State University (KarSU) named E.A. Buketov (100028, Kazakhstan, Karaganda, Universitetskaya str., 28). E-mail: Omarov_hb@ksu.kz.

Absat Z.B. – Cand. Sci. (Chem.), Associate prof., Department of chemical technology and petrochemistry (ChTP), KarSU (100024, Kazakhstan, Karaganda, Mukanova str., 41). E-mail: zaure.absat.76@mail.ru.

Aldabergenova S.K. – Cand. Sci. (Chem.), Associate prof., Department ITCh, KarSU. E-mail: aldsau@mail.ru.

Rakhimzhanova N.Z. – Cand. Sci. (Chem.), Associate prof., Department ChTP, KarSU. E-mail: raximzhanova82@mail.ru.

Muzapparov A.A. – Undergraduate, Department ITCh, KarSU. E-mail: asylbek77794@mail.ru.

Citation: Omarov Kh.B., Absat Z.B., Aldabergenova S.K., Rakhimzhanova N.Zh., Muzapparov A.A. Issledovanie protsesssa osazhdeniya mysh'yaka iz mednogo elektrolita psevdobrukitem. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2017. No. 6. P. 11–19. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-6-11-19.

Введение

На сегодняшний день наибольшую часть техногенных отходов цветной металлургии составляют отходы переработки и обогащения меди, представляющие собой нерастворимые формы соединений тяжелых металлов и неметаллов, где преимущественно преобладают соединения мышьяка, сурьмы и висмута, которые негативно влияют на окружающую среду [1].

Мышьяк в виде различных соединений достаточно широко распространен в природе, входя в сопутствующие минеральные ассоциации медных руд и руд благородных металлов. При обогащении и металлургической переработке они концентрируются в хвостах, промежуточных и отвальных продуктах. В условиях их захоронения мышьяк попадает в почву, делая ее непригодной для сельского хозяйства и повышая риск своего проникновения в грунтовые и сточные воды.

Вредное воздействие мышьяка сказывается не только на состоянии окружающей среды, но и на качестве товарной меди. В процессе рафинирования меди соединения мышьяка, концентрируясь в медном электролите, значительно ухудшают механические, физические и химические свойства товарной меди [2].

Согласно литературным данным [3, 4] при электрорафинировании меди с анода в электролит переходит 60–80 % As, остальное количество поступает в шлам. Распределение мышьяка между электролитом и шламом, а также форма пребывания его в растворе зависят от состава электролита и режима электролиза. Например, наличие в электролите As и Sb различной валентности приводит

к выпадению сурьмянисто-мышьяковых ($\text{Sb}^{3+} - \text{As}^{5+}$) и сурьмяно-мышьяковистых ($\text{Sb}^{5+} - \text{As}^{3+}$) осадков.

Существующие методы вывода мышьяка из производственного цикла, хранения и обезвреживания As-содержащих отходов не всегда отвечают современным требованиям комплексности использования сырья и охраны окружающей среды. Поэтому проблема вывода мышьяка из растворов медного производства остается актуальной.

Известен способ [5] очистки растворов от мышьяка природными минеральными сорбентами, такими, как ильменит, гематит, магнетит, глаукоцит и пирит. Высокая удельная поверхность минералов обеспечивает извлечение мышьяка из растворов. Наиболее высокую сорбционную способность показал ильменит (FeTiO_3) по отношению к иону As^{5+} (AsO_4^{3-}) в количестве 1,5 мг/г. К ильменитам также относят такие Ti-содержащие минералы, в которых железо находится только в оксидной форме, — псевдобрукит (Fe_2TiO_5) и аризонит ($\text{TiO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$).

Нами проведен физико-химический анализ As-содержащих систем на основе построения pH-диаграмм редокс-потенциала E и pH систем Ti—As— H_2O , Fe—As— H_2O и диаграмм парциальных давлений Ti— O_2 — SO_2 —As₂, Fe— O_2 — SO_2 —As₂ (рис. 1 и 2). Исследования основываются на результатах работ [6–18], которые в совокупности дают возможность прогнозировать устойчивость компонентов и продуктов взаимодействий в As-содержащих системах и оптимизировать ход гидролитических процессов. Анализ указанных диаграмм показал

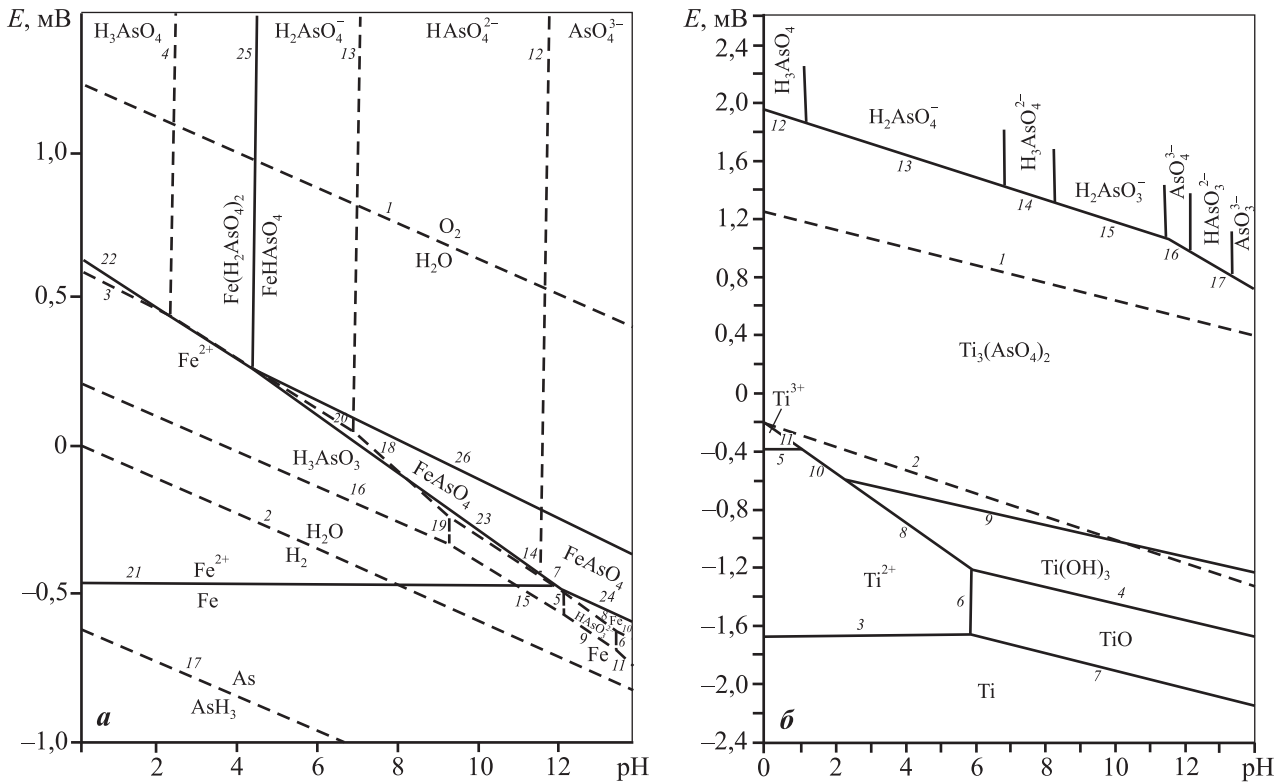


Рис. 1. Диаграммы E-pH систем Fe-As-H₂O (а) и Ti-As-H₂O (б)

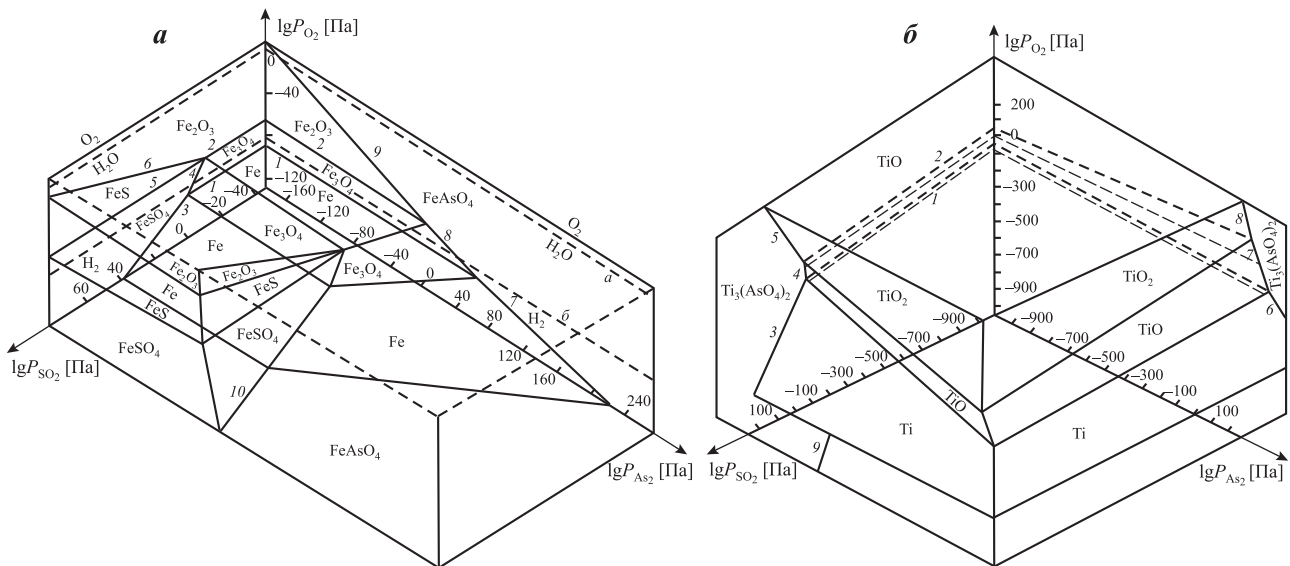


Рис. 2. Диаграмма парциальных давлений систем Fe-O₂-SO₂-As₂ (а) и Ti-O₂-SO₂-As₂ (б)

стабильность и устойчивость арсенатов железа и титана в широком диапазоне рН (от 4,2 до 14 для FeAsO₄ и от 0 до 14 для Ti₃(AsO₄)₂). Зона их существования охватывает восстановительную, водную и окислительную области при $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, т.е. объекты, где мышьяк присутствует в форме ар-

сенатов железа или титана, могут направляться на захоронение, поскольку представляют собой устойчивые в природных условиях соединения.

Цель нашего исследования заключалась в изучении свойств Ti-содержащего минерала — псевдобрукита — как осадителя мышьяка в медных

сернокислых растворах и идентификации твердых осадков, полученных в результате опытов.

Методика исследований

Для исследования процесса осаждения мышьяка из медного электролита использовали технологический раствор ТОО «Корпорация «Казахмыс» (г. Балхаш), содержащий, г/л: 50,7 Cu, 7,75 Ni, 9,83 As, 200,0 H₂SO₄ и др.

Опыты по осаждению мышьяка из медного электролита выполняли в реакционной термостатированной ячейке емкостью 150 см³. Навеску псевдобрукита, взятую в необходимом количестве, вводили в раствор медного электролита с заданной температурой. Температура опытов поддерживалась с точностью ±2 °С. Процесс осаждения проводили при непрерывном перемешивании с продолжительностью, диктуемой условием матрицы эксперимента. По истечении заданного времени осадок отделяли фильтрованием, а в фильтрате (т.е. в оставшейся после фильтрования жидкости) определяли остаточное содержание мышьяка бихроматным методом после выделения мышьяка из солянокислого раствора гипофосфитом калия [19]. Твердые осадки подвергали рентгенофазовому и ИК-спектроскопическому анализам.

Исследование процесса осаждения мышьяка из медного электролита псевдобрукитом проводили методом вероятностно-детерминированного планирования эксперимента [20, 21] на 4 уровнях. В качестве варьируемых факторов выбраны следующие (табл. 1):

- кратность дозирования осадителя (КДО) — подача осадителя в реакционную ячейку порциями;
- соотношение осадителя к мышьяку (Fe₂TiO₅ : As);

Таблица 1
Факторы и уровни их варьирования при осаждении мышьяка псевдобрукитом

Фактор	Обозначение	Уровни варьирования			
		1	2	3	4
КДО	x ₁	1	2	3	4
Fe ₂ TiO ₅ : As	x ₂	1	1,5	2	2,5
t, °С	x ₃	25	40	50	60
H ₂ SO ₄ , г/л	x ₄	120	150	175	200
τ, мин	x ₅	15	30	45	60

- температура процесса (t, °С);
- концентрация серной кислоты (H₂SO₄, г/л);
- продолжительность опыта (τ, мин).

Выбор КДО обоснован возможностью периодически создавать максимальную рабочую поверхность осадителя. Варьирование концентрации серной кислоты в процессе осаждения мышьяка необходимо для получения данных, которые будут использованы на последующих стадиях переработки медного электролита — селективного разделения его компонентов.

Результаты и их обсуждение

С использованием наиболее распространенной матрицы вероятностно-детерминированного плана пятифакторного эксперимента составлен план (табл. 2), в котором номера уровней заменены их значениями из табл. 1. В колонку справа внесены результаты эксперимента по осаждению мышьяка (α_э).

Для построения частных зависимостей степени осаждения мышьяка псевдобрукитом от изучаемых факторов x₁—x₅ результаты опытов по каждому фактору усреднялись (табл. 3).

Таблица 2
План-матрица и результаты пятифакторного эксперимента на четырех уровнях осаждения мышьяка псевдобрукитом

№ опыта	КДО (x ₁)	Fe ₂ TiO ₅ : As (x ₂)	t, °С (x ₃)	H ₂ SO ₄ , г/л (x ₄)	τ, мин (x ₅)	α _э , %
1	1	1,0	25	120	15	57,30
2	1	1,5	40	150	30	60,40
3	1	2,0	50	175	45	62,50
4	1	2,5	60	200	60	61,70
5	2	1,0	40	175	60	77,50
6	2	1,5	25	200	45	51,00
7	2	2,0	60	120	30	61,00
8	2	2,5	50	150	15	47,40
9	3	1,0	50	200	30	61,40
10	3	1,5	60	175	15	61,80
11	3	2,0	25	150	60	59,60
12	3	2,5	40	120	45	67,00
13	4	1,0	60	150	45	68,80
14	4	1,5	50	120	60	81,30
15	4	2,0	40	200	15	54,40
16	4	2,5	25	175	30	51,60

Таблица 3
Выборка для построения частных зависимостей степени осаждения мышьяка псевдобрукитом в растворах от рассматриваемых факторов

Фактор	$\alpha_3, \%$				Среднее геометрическое значение α_3
	Уровни факторов				
	1	2	3	4	
x_1	60,48	59,23	62,45	64,03	61,60
x_2	66,25	63,63	59,38	56,93	
x_3	54,88	64,83	63,15	63,33	
x_4	66,65	59,05	63,35	57,13	
x_5	55,23	58,60	62,33	70,03	

Усредненные значения α_3 использовались для поиска аппроксимирующей функции с расчетом коэффициента корреляции и значимости (табл. 4).

На рис. 3 приведены графические зависимости степени осаждения мышьяка от всех рассматриваемых факторов.

Как видно из рис. 3, а, при увеличении КДО с 1 до 4 наблюдается незначительное (на 4 %) повышение α_3 . Это обусловлено сложной природой протекания процесса: участием серной кислоты в обменных реакциях с образованием сульфата железа и последующим его взаимодействием с анионами мышьяковой кислоты. Незначимость данного фактора, установленная в результате математиче-

Таблица 4
Коэффициенты корреляции (R) и их значимости (t_R) для частных зависимостей степени осаждения мышьяка псевдобрукитом

Функция	R	t_R	Значимость
$\alpha_3(x_1) = 1,39x + 58,08$	0,63	1,48	Не значима
$\alpha_3(x_2) = 66,90x^{-0,17}$	0,79	3,00	Значима
$\alpha_3(x_3) = (-385,50/x) + 71,35$	0,82	4,00	Значима
$\alpha_3(x_4) = (2268,76/x) + 46,96$	0,60	1,32	Не значима
$\alpha_3(x_5) = 0,32x + 59,52$	0,93	16,92	Значима

ской обработки данных, подтверждает что лимитирующей стадией процесса является химическая реакция, приводящая к образованию Fe—As-содержащего комплекса.

Факт снижения степени извлечения мышьяка при увеличении количества вносимого псевдобрукита (см. рис. 3, б) также объясняется низкой скоростью стадии образования конечного стабильного As-содержащего соединения.

Если повышение температуры с 25 до 60 °С (рис. 3, в) положительно сказывается на процессе извлечения мышьяка (на 7—10 %), что вполне закономерно, то рост концентрации серной кислоты (рис. 3, г) оказывает противоположное действие. Такая зависимость α_3 от концентрации H_2SO_4 является следствием увеличения количества катион-

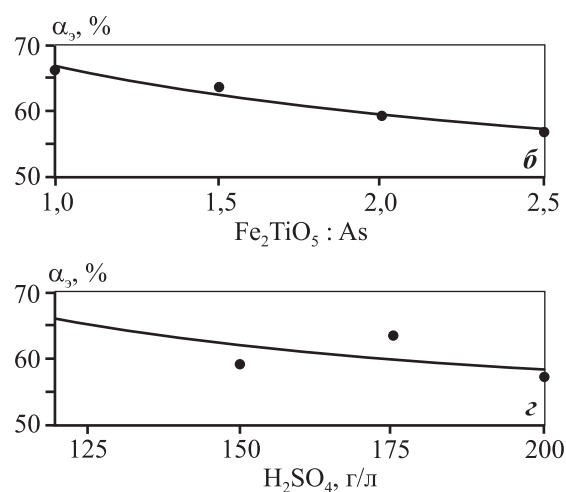
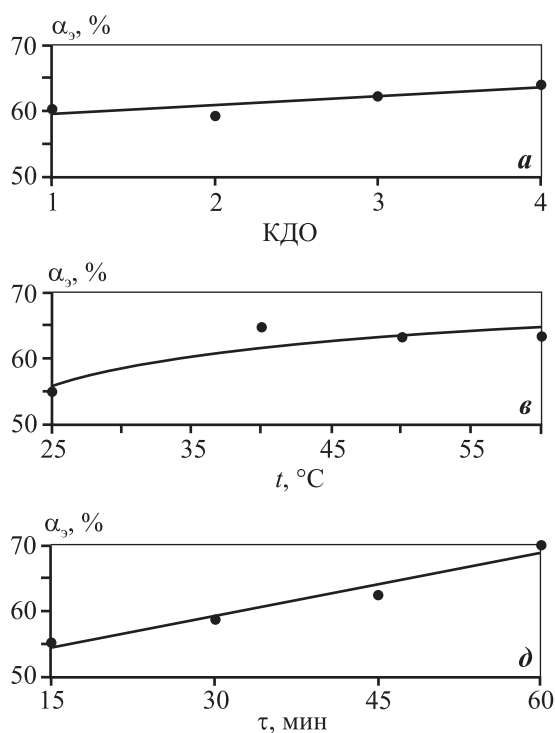


Рис. 3. Частные зависимости осаждения мышьяка от кратности дозирования осадителя (а), соотношения $Fe_2TiO_5 : As$ (б), температуры (в), содержания серной кислоты (г) и времени процесса (д)

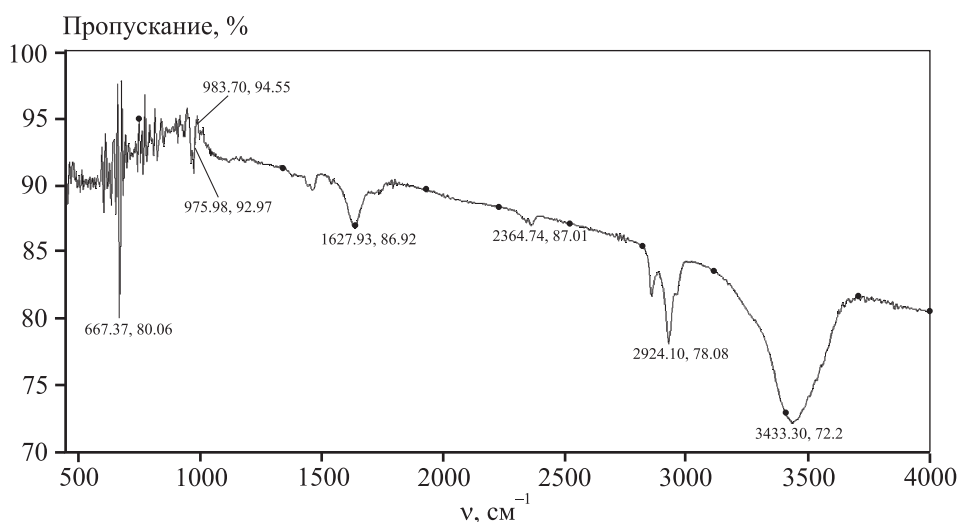


Рис. 4. ИК-спектры твердого осадка опыта осаждения мышьяка псевдобрукитом

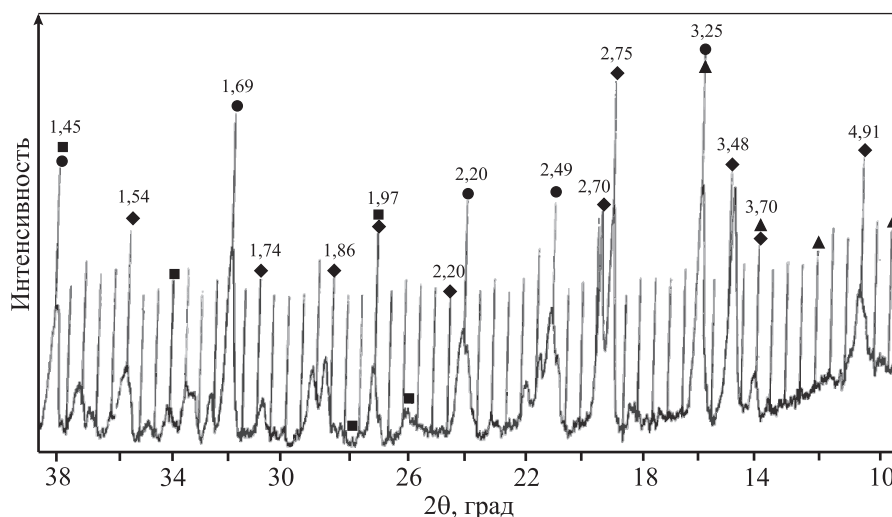


Рис. 5. Рентгенограмма твердого осадка

■ – $[\text{Fe}(\text{AsO}_4)_{1-x}(\text{SO}_4)_x](\text{OH})_x \cdot (1-x)\text{H}_2\text{O}$; ◆ – Fe_2TiO_5 ; ● – TiO_2 ; ▲ – $\text{Fe}_4(\text{As}_2\text{O}_7)_3$

ных форм As в медном электролите при высоких значениях его кислотности. При дальнейшей математической обработке было выявлено, что данный фактор также не является значимым для процесса осаждения мышьяка.

Увеличение продолжительности процесса с 15 до 60 мин значительно повышает величину α , (рис. 3, д), что объясняется большим временем взаимодействия осадителя с мышьяком, позитивно влияющим на полноту его извлечения в осадок. Так, в работе [22] образование комплекса $n\text{Fe}_4(\text{As}_2\text{O}_7)_3 \cdot m\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ также зависимо от времени и температуры.

Получена обобщенная формула математической зависимости степени осаждения мышьяка

псевдобрукитом от условий проведения процесса (уравнение Протодяконова):

$$\alpha = 66,90x_2^{-0,17} (-385,50/x_3 + 71,35) \times (0,32x_5 + 59,52) 61,60^{-2}.$$

Тип используемого среднего значения α — геометрический, $R = 0,971$, $t_R = 57,93$.

Проведен сравнительный анализ полученных нами ИК-спектрограмм (рис. 4) твердого осадка опыта 5 (см. табл. 2) с данными ИК-спектров поглощения арсенатов металлов [23].

Полосы поглощения при $\nu = 500 \div 600 \text{ см}^{-1}$ указывают на колебания As—O—As-мостика, а при $800 \div 900 \text{ см}^{-1}$ — As—O-мостика, что подтверждает наличие арсенат-иона в исследуемых твердых осадках.

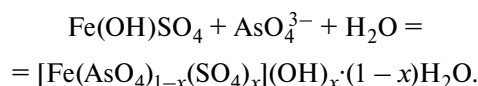
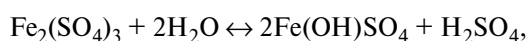
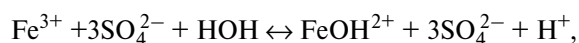
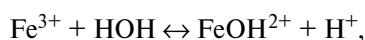
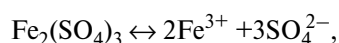
В монографии [24] установлено, что при термическом воздействии на As-содержащий образец происходит образование арсената железа $n\text{Fe}_4(\text{As}_2\text{O}_7)_3 \cdot m\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, что подтверждается полосами поглощения при $550\text{--}750\text{ см}^{-1}$, характерными и для валентных колебаний ν_{As} и ν_{S} пироарсенатного аниона. Для иона $\text{AsO}_4^{3-} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ характерна интенсивная полоса поглощения при 590 см^{-1} ввиду низкой симметрии ионов $\text{AsO}_4^{3-} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. В [24] установлено общее число полос поглощения, равное 9, т.е. помимо интенсивной полосы поглощения иона $\text{AsO}_4^{3-} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ наблюдаются также полосы при $\nu = 1170, 1620, 1675, 2300, 2350, 2950, 3930\text{ см}^{-1}$. Кроме того, автором приведены данные об ИК-спектрах поглощения метаарсенатов, характеризующихся наличием сложных интенсивных полос поглощения ν_{AsO} валентных колебаний связей AsO в области $\nu = 600\text{--}850\text{ см}^{-1}$.

Таким образом, сравнив вышеуказанные результаты о спектрах поглощения арсенатов [24] с полученной нами спектрограммой, в анализируемом образце идентифицировано присутствие арсенат-ионов (AsO_4^{3-}).

С целью подтверждения результатов наших опытов и доказательства присутствия арсената железа в твердых осадках был проведен сравнительный анализ известной рентгенограммы $[\text{Fe}(\text{AsO}_4)_{1-x}(\text{SO}_4)_x](\text{OH})_x \cdot (1-x)\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_4(\text{As}_2\text{O}_7)_3$ и полученной в настоящей работе рентгенограммы твердого осадка в результате осаждения мышьяка псевдобрукитом (рис. 5).

Рентгенофазовый анализ твердого осадка показал пики, доказывающие образование арсенатов. Полученные результаты совпадают с литературными данными [25, 26]. Таким образом, согласно РФА в твердом осадке идентифицированы соединения: $[\text{Fe}(\text{AsO}_4)_{1-x}(\text{SO}_4)_x](\text{OH})_x \cdot (1-x)\text{H}_2\text{O}$, TiO_2 , $\text{Fe}_4(\text{As}_2\text{O}_7)_3$ и Fe_2TiO_5 .

Осаждение мышьяка псевдобрукитом происходит в виде двух соединений — гидросульфата арсената железа и пироарсената железа, образующихся в результате протекания следующих реакций:



Выводы

На основании анализа результатов экспериментов по осаждению мышьяка псевдобрукитом и исследования полученных твердых осадков можно сделать следующие выводы.

1. Псевдобрукит может осаждать мышьяк более чем на 70 %, что представляет практический интерес, поскольку при его использовании электролит не загрязняется посторонними примесями. Научной новизной представленной работы является применение псевдобрукита (Fe_2TiO_5) для осаждения мышьяка из промышленных сернокислых растворов медного производства, который устойчив в сильноокислых растворах и обладает высокими удельной поверхностью и реакционной способностью по отношению к арсенат-иону. Данный осадитель можно использовать для выделения мышьяка из промышленных растворов медного производства в устойчивой малотоксичной форме.

2. Установлено, что наиболее важными факторами, оказывающими значительное влияние на процесс осаждения мышьяка псевдобрукитом, являются продолжительность опыта и температура рабочего раствора. Разработан новый способ очистки медного электролита от мышьяка псевдобрукитом [27], где оптимальными условиями проведения процесса осаждения являются:

- кратность дозировки осадителя — 4;
- соотношение $\text{Fe}_2\text{TiO}_5 : \text{As} = 1$;
- температура $t = 60\text{ }^\circ\text{C}$;
- концентрация серной кислоты 120 г/л;
- время 60 мин.

В этих условиях в твердую фазу извлекается более 60 % As.

3. Идентифицировано и подтверждено результатами ИК-спектроскопического и рентгенофазового анализов твердых осадков, полученных в опытах по осаждению мышьяка псевдобрукитом, наличие арсенат-иона в составе комплексного соединения гидросульфата арсената железа и пироарсената железа.

Литература

1. *Сергеев С.* Медные проблемы цветной металлургии: Сб. науч. тр. Казахстана. Алматы, 2010. No. 3. С. 1—3.

2. Антонович Ю.Ф. История металлургии мышьяка: Сб. УрФУ. Екатеринбург: УрФУ, 2011. С. 100—114.
3. Баймаков Ю.В., Журин А.И. Электролиз в гидрометаллургии. М.: Металлургия, 1977.
4. Кузнецова Т. А., Федоров В.А. Электролитическое рафинирование меди с повышенным содержанием Sb и As и вывод их из электролита // Металлургия цветных металлов. 1974. No. 4. С. 174—179.
5. Мартемьянов Д.В., Галанов А.И., Юрмазова Т.А. Определение сорбционных характеристик различных минералов при извлечении ионов As^{5+} , Cr^{6+} , Ni^{2+} из водных сред // Фундаментальные исследования. 2013. No. 8. С. 666—670.
6. Гаррелс Р.И., Крайст И.А. Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968.
7. Глушко В.П. Термические константы веществ. М.: Химия, 1970. Вып. 4.
8. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М.: Химия, 1968.
9. Касенов Б.К., Алдабергенев М.К., Пашилкин А.С. Термодинамические методы в химии и металлургии. Алматы: Рауан, 1994.
10. Пашилкин А.С., Спивак М.М., Малкова А.С. Применение диаграмм парциальных давлений в металлургии. М.: Металлургия, 1984.
11. Пашилкин А.С., Спивак М.М. Построение диаграмм парциальных давлений четырехкомпонентной системы Me_1-Me_2-S-O // Комплексное использование минерального сырья. 1984. No. 1. С. 46—48.
12. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М.: Наука, 1981. Т. 3. Кн. 2.
13. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А. Термодинамические функции оксидов BaO_2 , Ba_2O_4 и CaO_2 // Физ. химия. 2002. Т. 74. No. 6. С. 986—988.
14. Омаров Х.Б., Сагиндыкова З.Б. Термодинамика взаимодействий в системе $Pb-O_2-SO_2-As_2$ // Вестник развития науки и образования. 2008. No. 2. С. 13—19.
15. Atlas of Eh—pH diagrams: Intercomparison of thermodynamic databases. Open file rep No. 419. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2005.
16. Омаров Х.Б. Новый подход в обосновании способа извлечения мышьяка из медного электролита // Вестник развития науки и образования. 2007. No. 6. С. 7—11.
17. Омаров Н.В., Алдабергеннова С.К., Абсат З.Б., Рахимжанова Н.Ж. Thermodynamic analysis of $Mn-As-H_2O$, $Mn-Sb-H_2O$, $Mn-Bi-H_2O$ systems // Proc. 6-th Inter. Conf. on Biological, Chemical & Environmental Sciences (BCES-2016) (Pattaya, 8—9 Aug. 2016).
18. Schweitzer G.K., Pesterfield L.L. The aqueous chemistry of the elements. Oxford: Oxford Univ. Press, 2010.
19. Файнберг С.Ю., Филлипова Н.А. Анализ руд цветных металлов. М.: Мир, 1983.
20. Малышев В.П. Вероятностно-детерминированное отображение. Караганда: Гылым, 1994.
21. Беляев С.В., Малышев В.П. Пути развития вероятностно-детерминированного планирования эксперимента // Комплексная переработка минерального сырья Казахстана. Состояние. Проблемы. Решения. Алматы, 2008. Т. 9. С. 599—633.
22. Медиханов Д.Х. Выделение мышьяка в виде арсената железа из реэкстрактов переработки медного электролита // Новости науки Казахстана. Алматы: КазГосИНТИ, 2003. No. 1. С. 9—16
23. Шелудякова Л.А., Афанасьева В.А., Подберезская Н.В., Миронов Ю.И. Спектрально-структурный анализ гидрофосфатов и арсенатов натрия // Журн. структ. химии. 1999. Т. 40. No. 6. С. 1074—1077.
24. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика. М.: Высш. школа, 2003.
25. Касенов Б.К., Мустафина Е.С. Фазовые равновесия и термодинамические свойства арсенатов ряда *p*-, *d*- и *f*-элементов. Караганда: Гласир, 2011.
26. Каримов К.А. Автоклавная переработка мышьяк-содержащих промпродуктов медеплавильного производства: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург: УрФУ, 2016.
27. Омаров Х.Б., Абсат З.Б., Алдабергеннова С.К., Рахимжанова Н.Ж., Музаппаров А.А., Жанайдарова А.Б. Способ очистки медного электролита от мышьяка псевдобрукитом: Пат. 2016/0515.2 (РК). 2016.

References

1. Sergeev S. Mednyye problemy tsvetnoi metallurgii [Copper problems of nonferrous metallurgy]. In: *Sbornik nauchnykh trudov Kazakhstana* [Col. of scientific works of Kazakhstan]. Almaty, 2010. No. 3. P. 1.
2. Antonovich Yu.F. Istoriya metallurgii mish'yaka [History of arsenic metallurgy]. In: *Sbornik UrFU. Ekaterinburg: UrFU*, 2011. P. 100—114.
3. Baymakov Yu.V., Zhurin A.I. Electroliz v ydrometallurgii [Electrolysis in hydrometallurgy]. Moscow: Metallurgiya, 1977.
4. Kuznetsova T.A., Fedorov V.A. Electrolyticheskoye rafinirovaniye medi s povyshennym soderzhaniyem Sb i As i vyvod ikh iz electrolita [The electrolytic copper refining with the increased contents Sb and As and removal them

- from electrolyte]. *Metallurgiya tsvetnykh metallov*. 1974. No. 4. P. 174—179.
5. Martem'yanov D.V., Galanov A.I., Yurmazarova T.A. Opredeleniye sorbtionnykh kharakteristik razlichnykh mineralov pri izvlechenii ionov As^{5+} , Cr^{6+} , Ni^{2+} iz vodnykh sred [Determination of the sorption characteristics of various minerals during the extraction As^{5+} , Cr^{6+} , Ni^{2+} ions from aqueous]. *Fundamentalnye issledovaniya*. 2013. No. 8. P. 666—670.
 6. Garrells R.I., Kravst I.A. Rastvory, mineraly, ravnovesiya [Solutions, minerals, balances]. Moscow: Mir, 1968.
 7. Glushko V.P. Termicheskiye konstanty veshchestv [Thermal constants of substances]. Moscow: Khymya, 1970. Iss. 4.
 8. Karapet'yants M.Kh., Karapet'yants M.L. Osnovnyye termodinamicheskiye konstanty neorganicheskikh i organicheskikh veshchestv [Main thermodynamic constants of mineral and organic matters]. Moscow: Khimiya, 1968.
 9. Kasenov B.K., Aldabergenov M.K., Pashinkin A.S. Termodinamicheskiye metody v khimii i metallurgii [Thermodynamic methods in chemistry and metallurgy]. Almaty: Rauan, 1994.
 10. Pashinkin A.S., Spivak M.M., Malkova A.S. Primeneniye diagrammy parcial'nykh davleniy v metallurgii [Application diagrams of fractional pressure in metallurgy]. Moscow: Metallurgiya, 1984.
 11. Pashinkin A.S., Spivak M.M. Postroyeniye diagramm parcial'nykh davleniy chetyrekhkomponentnoy sistemy $Me_1—Me_2—S—O$ [Creation diagram of fractional pressure of a quaternary $Me_1—Me_2—S—O$ system]. *Kompleksnoe ispolzovanie mineralnogo syrya*. 1984. No. 1. P. 46—48.
 12. Gurchich L.V., Veyts I.V., Medvedev V.A. Termodinamicheskiye svoystva individual'nykh veshchestv [Thermodynamic properties of individual substances]. Moscow: Nauka, 1981. Vol. 3. Book. 2.
 13. Moiseyev G.K., Vatolin N.A. Termodinamicheskiye funktsii oksidov BaO_2 , Ba_2O_4 i CaO_2 [Thermodynamic functions of BaO_2 , Ba_2O_4 and CaO_2 oxides]. *Fizicheskaya khimiya*. 2002. Vol. 74. No. 6. P. 986—988.
 14. Omarov Kh.B., Sagindykova Z.B. Termodinamika vzaimodeystviya v sisteme $Ba—O_2—SO_2—As_2$ [Thermodynamics of interactions in $Ba—O_2—SO_2—As_2$ system]. *Vestnik razvitiya nauki i obrazovaniya*. 2008. No. 2. P. 13—19.
 15. Atlas of Eh—pH diagrams: Intercomparison of thermodynamic databases. Open file report No. 419. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2005.
 16. Omarov Kh.B. Novyy podhod v obosnovanii sposoba izvlecheniya mish'yaka iz mednogo electrolyta [New approach in justification of a way of extraction of an arsenic from copper electrolyte]. *Vestnik razvitiya nauki i obrazovaniya*. 2007. No. 6. P. 7—11.
 17. Omarov H.B., Aldabergenova S.K., Absat Z.B., Rakhimzhanova N.J. Thermodynamic analysis of $Mn—As—H_2O$, $Mn—Sb—H_2O$, $Mn—Bi—H_2O$ systems. In: *Proc. 6-th Inter. Conf. on Biological, Chemical & Environmental Sciences (BCES-2016)* (Pattaya, 8—9 Aug. 2016).
 18. Schweitzer G.K., Pesterfield L.L. The aqueous chemistry of the elements. Oxford: Oxford University Press, 2010.
 19. Faynberg S.U., Fillipova N.A. Analiz rud tsvetnykh metallov [Analysis of ores non-ferrous metals]. Moscow: Mir, 1983.
 20. Malyshev V.P. Veroyatnostno — determinirovannoe planirovanie otobrazhenie [The stochastic and determined display]. Karagandy: Gylym, 1994.
 21. Belyayev S.V., Malyshev V.P. Puti razvitiya veroyatnostno — determinirovannogo planirovaniya eksperimenta [Path of development the stochastic and determined display of experiment]. In: *Kompleksnaya pererabotka mineralnogo syrya Kazakhstana. Sostoyanie. Problemy. Resheniya* [Complex processing of mineral raw materials of Kazakhstan. State. Problems. Decision]. Almaty, 2008. Vol. 9. P. 599—633.
 22. Medikhanov D.Kh. Vydileniye mysh'yaka v vide arsenata zheleza iz reekstraktov pererabotki mednogo electrolyta [Selection of arsenic in the form of iron arsenate from reekstrakt of processing copper electrolyte]. In: *Novosti nauki Kazakhstana*. Almaty: KazGosINTI, 2003. No. 1. P. 9—16.
 23. Sheludyakova L.A., Afanas'yeva V.A., Podberezskaya V.A., Mirinov Yu.I. Spectral'no — strukturnyy analiz gidro-fosfatov i arsenatov natriya [Spectral and structure analysis of hydrophosphates and sodium arsenate]. *Zhurnal strukturnoi khimii*. 1999. Vol. 40. No. 6. P. 1074—1077.
 24. Kharitonov Yu.Ya. Analiticheskaya khimiya [Analytical chemistry]. Moscow: Vysshaya shkola, 2003.
 25. Kasenov B.K., Mustafina Ye.S. Fazovyie ravnovesiya i termodinamicheskiye svoystva arsenatov ryada p -, d -, i f -elementov [Phase balances and thermodynamic properties of arsenates of a row p -, d - and f -elements]. Karaganda: Glasir, 2011.
 26. Karimov K.A. Avtoklavnyaya pererabotka mysh'yaksoderzhashchikh promproduktov medeplavil'nogo proizvodstva [Autoclave processing arsenic the containing industrial products of copper-smelting production]: Abstract of Diss. PhD. Yekaterinburg: UrFU, 2016.
 27. Omarov Kh.B., Absat Z.B., Aldabergenova S.K., Rakhimzhanova N.Zh., Muzapparov A.A., Zhanaidarova A.B. Sposob ochistki mednogo electrolyta ot mish'yaka psevdobrukitem [A method of cleaning copper electrolyte from arsenic with pseudobrukite]: Pat. 2016/0515.2 (RK). 2016.