

УДК 66.065.5.045.5

ОЧИСТКА АРСЕНАТНОГО РАСТВОРА ОТ МЫШЬЯКА ЗАМОРАЖИВАНИЕМ

Молдурешку М.О., Солдуп Ш.Н., Чульдун К.К.

ФГБУН «Тувинский институт комплексного освоения природных ресурсов»
Сибирского отделения Российской академии наук, Кызыл, e-mail: ritageotom@mail.ru

Приведены результаты опытов по очистке арсенатного раствора от мышьяка замораживанием. Рассмотрен состав арсенатного раствора и кислого фильтрата. В арсенатном растворе отмечено высокое количество гидрокарбонатов и карбонатов. При комнатной температуре 18–20°C с течением времени отмечено снижение содержания мышьяка в арсенатном растворе с 6,6 до 2,2 г/л. При этом наблюдается выпадение осадка, возможно мышьяк переходит в осадок. Наблюдается значительное снижение содержания мышьяка и в кислом фильтрате. При дальнейшем замораживании арсенатного раствора до –17°C в течение 3 часов содержание мышьяка снизилось до 0,13 мг/л. В результате замораживания раствора выпадает осадок белого цвета. Раствор замерзает не полностью, жидкую часть над осадком сливали. Содержание мышьяка в содовом осадке составило 19%. В состав осадка в основном входят карбонат и арсенат натрия. При охлаждении мышьяк концентрируется в содовом остатке. Раствор, полученный после процесса замораживания, можно также использовать при выщелачивании продуктов обжига. В результате проведения выщелачивания оборотным раствором после замораживания содержание мышьяка в кеке остается в пределах 0,92–0,98% такой же, как при выщелачивании дистиллированной водой.

Ключевые слова: арсенатный раствор, мышьяк, замораживание, осадок

PURIFICATION OF ARSENATE SOLUTION FROM ARSENIC BY FREEZING

Moldurushku M.O., Soldup S.N., Chuldum K.K.

Tuvinian institute for the exploration of natural resources Russian academy
of sciences Siberian branch, Kyzyl, e-mail: ritageotom@mail.ru

The results of experiments on the purification of the arsenate solution from arsenic by freezing are given. Composition of arsenate solution and acidic filtrate is presented. High quantity of carbonates and hydrocarbonates is recorded in arsenate solution. Reduction of arsenic content from 6,6 to 2,2 g/l was observed at room temperature with the course of time. A precipitation is observed in the course of the process and it's quite possible that arsenic passes into the residue. A considerable decrease of arsenic content in acidic filtrate is observed. Under freezing of arsenate solution to -17°C for 3 hours arsenic decreased to 0,13 mg/l. As a result of freezing the white residue precipitates. In consequence of pouring of liquid the solution wasn't completely frozen. Content of arsenic in precipitate 19%. The residue generally contents carbonate and arsenate of sodium. On freezing concentration process arsenic collects in soda residue. Solution obtained after this process also can be used at leaching of roasting products. After processes of freezing and leaching with spillage solution a content of arsenic remains within the range from 0,92 to 0,98% like in leaching with distilled water.

Keywords: arsenate solution, arsenic, freezing, precipitate

Очистка от токсичного мышьяка растворов, сточных вод является актуальной проблемой. Из растворов мышьяк удаляют разными способами: фосфатным, пиролюзитным, экстракционным, сорбционным, осаждением в виде сульфидов, арсенатов кальция, железа, марганца и т.д. [4, 8]. При этом остаточная концентрация мышьяка в сбросных водах должна отвечать санитарным нормам (0,05 мг/л).

При комбинированном способе переработки мышьяксодержащих промпродуктов их вначале подвергают содовому обжигу с целью перевода мышьяка в водорастворимую форму [2, 5–7, 9]. В процессе последнего водного выщелачивания спека образуется кек и арсенатный раствор, из которого в дальнейшем осаждается мышьяк. Результаты работы [9] показали, что при осаждении мышьяка оксидом кальция

удаётся снизить содержание его в растворе с 23,2 до 0,1 г/л, что значительно превышает предельно допустимую концентрацию.

Арсенатный раствор, полученный в реакторе опытной установки при следующих параметрах водного выщелачивания: температуре 70°C, продолжительности 30 мин, соотношении твердой и жидкой фаз Т:Ж = 1:4 (20 кг обожженного отхода и 80 л воды), использовался как исходный раствор для осаждения сульфида мышьяка [3, 6–7]. Концентрация мышьяка в арсенатном растворе из реактора составляла 6,6 г/л. После осаждения сульфида мышьяка остаточная концентрация мышьяка в фильтрате составила 0,02 г/л, что составляет 400 ПДК.

В работе [1] установлено, что в результате нескольких циклов замораживания-размораживания растворов, полученных при выщелачивании мышьяксодержащих

отходов дистиллированной водой с соотношением Т:Ж 1:5, мышьяк переходит в раствор только после первого и второго размораживания, далее его содержание ниже уровня определения (< 3 мг/л). Отсутствие мышьяка в растворах объясняется его сорбцией твердой фазой при повторных замораживаниях в процессе, который известен как самоочистка растворов при их разделении на жидкую фазу и лед.

Для удаления мышьяка из арсенатного раствора был применен также метод замораживания.

Целью данной работы являлось изучение процесса очистки арсенатного раствора от мышьяка замораживанием.

Методика и методы исследования

Для опытов по замораживанию отбирался арсенатный раствор, полученный в реакторе в результате водного выщелачивания обожженных отходов при 70 °С с соотношением твердой и жидкой фаз Т:Ж = 1:4, продолжительности 30 мин. Начальная температура раствора 70 °С. Затем раствор в течение длительного времени находился при комнатной температуре 18–20 °С. В дальнейшем раствор заморозили до –17 °С. После замораживания раствора жидкую часть над осадком сливали. Осадок сушили при комнатной температуре. Структура и состав осадка рассмотрен на электронном микроскопе ТМ-1000. Содержание мышьяка в растворе определено флуориметрическим методом с использованием анализатора жидкости «Флюорат-02» по методике М 01-26-2006, а содержание гидрокарбонатов,

карбонатов и других компонентов – титриметрическими, расчетными методами.

Результаты исследования и их обсуждение

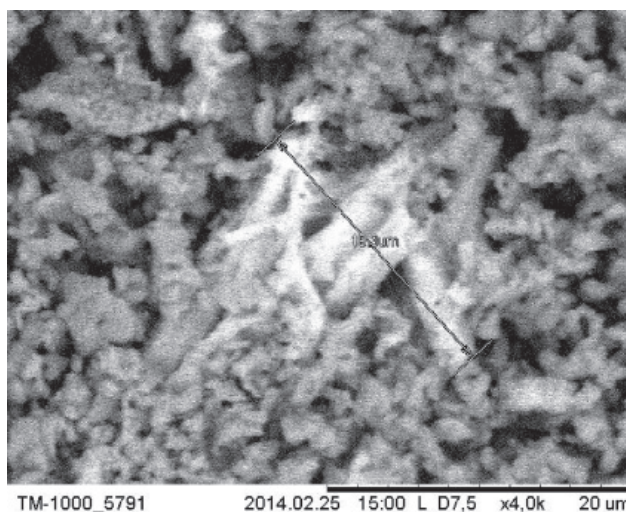
Изучение состава арсенатного раствора показало, что с течением времени при комнатной температуре 18–20 °С содержание мышьяка в растворе снизилось с 6,6 до 2,2 г/л (табл. 1). В табл. 1 проба № 1 – арсенатный раствор, проба № 2 – кислый фильтрат, полученный в результате осаждения мышьяка из арсенатного раствора в форме сульфида.

Из табл. 1 видно, что в арсенатном растворе содержится очень высокое количество гидрокарбонатов и карбонатов. При комнатной температуре 18–20 °С было отмечено выпадение осадка белого цвета, что, возможно, связано с образованием кристаллов арсената и карбоната натрия, и это приводит к снижению содержания мышьяка в растворе до 2,2 г/л. Арсенатный раствор является щелочным, имеет рН = 11,9, а фильтрат – кислым с рН = 2,1. В фильтрате также наблюдается значительное снижение содержания мышьяка с 0,02 г/л [2,5–6] до 0,0015 г/л. Возможно, это связано с тем, что мышьяк в кислой среде также выпадает в осадок и остается в твердой фазе. Карбонат-ион в фильтрате отсутствует. Отмечено очень высокое содержание хлоридов в фильтрате, что связано с применением в качестве кислотного реагента соляной кислоты.

Таблица 1

Химический состав арсенатного раствора и фильтрата, г/л – 1

Проба	As	Ca	Mg	Fe	HCO ₃	CO ₃	SO ₄	Cl	SiO ₂
№ 1	2,2	0,35	0,39	0,0003	68,6	12	1,3	0,85	0,004
№ 2	0,0015	0,25	0,21	0,013	0,76	0	1,7	78	0,018



Микроструктура осадка

Таблица 2

Концентрация мышьяка в кеке после замораживания раствора – 2

Номер цикла	Объем раствора, мл		<i>m</i> осадка замораживания, г	Содержание As в кеке, %
	до замораживания	после замораживания		
1	1000	850	120	0,93
2	1000	900	94,6	0,91
3	1000	800	186	0,92
4	1000	690	308	0,98
5	1000	720	266	0,93
6	1000	600	363	0,99
7	1000	800	191	0,93
8	1000	750	281	0,97
9	1000	720	284	0,98
10	1000	680	342	0,98

С целью дальнейшего снижения содержания мышьяка были проведены опыты по замораживанию арсенатного раствора при отрицательной температуре. Для этого было отобрано 300 мл арсенатного раствора. Раствор заморозили при температуре -17°C в течение 3 часов. При замораживании раствора выпадает осадок белого цвета. Раствор замерзает не полностью. Жидкую часть над осадком сливали. Объем фильтрата составил 242 мл. Масса осадка составила 17,2 г. Анализ показал, что содержание мышьяка в растворе снизилось до 0,13 мг/л. В результате замораживания арсенатный раствор почти полностью очищается от мышьяка. При этом степень осаждения мышьяка равна 99,99%. Анализ осадка показал, что он имеет следующий состав, %: O – 40,5; Na – 23,1; As – 19,4; C – 17,0. При замораживании мышьяк концентрируется в содовом осадке в виде арсената натрия, в результате чего раствор полностью очищается от мышьяка. Общий вид осадка, полученного в результате замораживания арсенатного раствора и состоящего из частиц арсената натрия и соды, представлен на рисунке.

Арсенатный раствор, полученный в результате водного выщелачивания при $70-80^{\circ}\text{C}$, Т:Ж = 1:5 в течение 1 часа, подвергался замораживанию при разных температурах от -5°C до -11°C в течение 5 часов. После замораживания раствор далее направлялся как оборотный на последующее выщелачивание обожженных отходов. Результаты циклического выщелачивания оборотным раствором с замораживанием представлены в табл. 2.

Для проведения выщелачивания при $70-80^{\circ}\text{C}$, Т:Ж = 1:5 в течение 1 часа отбирались 200 г обожженного отхода и раствор объемом 1 л. После фильтрования пульпы

образуется кек и арсенатный раствор. Кек промывается водой. Объем фильтрата доводился до 1 л добавлением промывных вод. Затем этот раствор подвергался замораживанию. В результате проведения 10 циклов выщелачивания раствором с замораживанием содержание мышьяка в кеке остается в пределах 0,92–0,98%, такой же, как при выщелачивании дистиллированной водой. В то время как при выщелачивании обожженных отходов оборотным раствором без замораживания после 3 циклов содержание мышьяка в кеке возрастает до 1,2–1,4%. Опыты показали, что в результате замораживания арсенатного раствора при температурах от -5 до -17°C в течение 3–5 часов концентрация мышьяка снижается почти до санитарных норм.

Заключение

Таким образом, снижение содержания мышьяка в арсенатном растворе связано с переходом мышьяка в содовый осадок. В результате замораживания раствор почти полностью очищается от мышьяка. После очистки от мышьяка путем замораживания раствор может быть использован как оборотный раствор для водного выщелачивания обожженных отходов.

Список литературы

1. Бортникова С.Б., Гаськова О.Л., Бессонова Е.П. Геохимия техногенных систем / под ред. Г.Н. Аношина. – Новосибирск: Академ. изд-во «Гео», 2006. – 169 с.

2. Каминский Ю.Д., Копылов Н.И. Вывод мышьяка из отвалов кобальтового производства // Цветные металлы Сибири–2009: Сборник докладов первого международного конгресса (Красноярск, 8–10 сентября 2009 г.). – Красноярск: ООО Версо, 2009. – С. 513–515.

3. Кара-Сал Б.К., Молдурушку М.О., Чульдун К.К. Влияние технологических параметров при осаждении сульфиды мышьяка из арсенатно-карбонатного раствора // Техника и технология. – 2012. – № 3. – С. 60–63.

4. Копылов Н.И., Каминский Ю.Д. Мышьяк / под ред. Г.А. Толстикова. – Новосибирск: Сиб. унив. изд-во, 2004. – 367 с.

5. Копылов Н.И., Каминский Ю.Д., Очур-оол А.П. Комбинированный способ извлечения мышьяка из отвалов // Химическая технология. – 2011. – Т.12. – № 8. – С. 498–500.

6. Молдурushку Р.О., Каминский Ю.Д., Копылов Н.И., Полугрудов А.В., Шоева Т.Е. Переработка шламов комбината «Тувакобальт» с получением продуктов мышьяка // Цветные металлы Сибири – 2010: Сборник докладов второго международного конгресса (Красноярск, 2–4 сентября 2010 г.). – Красноярск: ООО Версо, 2010. – С. 243–246.

7. Молдурushку М.О., Манзырыкчы Х.Б., Каминский Ю.Д., Копылов Н.И. Извлечение мышьяка из отходов кобальтового производства комбинированным способом // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья: материалы XVI международной научно-технической конференции (Екатеринбург, 6–7 апреля 2011 г.). – Екатеринбург: Форт Диалог-Исеть, 2011. – С. 222–226.

8. Набойченко С.С., Мамяченков С.В., Карелов С.В. Мышьяк в цветной металлургии / под ред. С.С. Набойченко. – Екатеринбург: УрО РАН, 2004. – 240 с.

9. Садилова Л.Г., Лоскутов Ф.М. Переработка шпейзы свинцового производства // Известия вузов. Цветная металлургия. – 1958. – № 5. – С. 38–49.

References

1. Bortnikova S.B., Gaskova O.I., Bessonova E. P. *Geokhimiya tekhnogennyg system* (Geochemistry of technogenic systems). Novosibirsk: Acad. Publ. house «Geo», 2006, 169 p.

2. Kaminskiy Yu.D., Kopylov N.I. *Sbornik dokladov 1 Mezhdunarodnogo kongressa «Tsetnye metally-2009»* (Proc. 1st Int. congress «Non-ferrous metals-2009»). Krasnoyarsk, 2009, pp. 513–515.

3. Kara-Sal B.K., Moldurushku M.O., Chuldum K.K. *Tekhnika i tekhnologiya* – Technique and technology, 2012, no 3, pp. 60–63.

4. Kopylov N.I., Kaminskiy Yu.D. *Myshyak* (Arsenic). Novosibirsk: Sib. Univ. Publ., 2004, 367 p.

5. Kopylov N.I., Kaminskiy Yu.D., Ochur-ool A.P. *Khimicheskaya tekhnologiya* – Chemical technology, 2011, T.12, no 8, pp. 498–500.

6. Moldurushku M.O., Kaminskiy Yu.D., Kopylov N.I., Polugrudov A.V., Shoeva T.E. *Sbornik dokladov 2 Mezhdunarodnogo kongressa «Tsetnye metally-2010»* (Proc. 2th Int. congress «Non-ferrous metals-2010»). Krasnoyarsk, 2010, pp. 243–246.

7. Moldurushku M.O., Manzyrykchy Kh.B., Kaminskiy Yu.D., Kopylov N.I. *Materialy XVI Mezhdunarodnoy konferentsii «Nauchnye osnovy i praktika pererabotki rud i tekhnogennogo syr'ya»* (Materials XVI Int. Conf. «Scientific basis and practice of ore and techn. raw stock reprocessing»). Ekaterinburg, 2011, pp. 222–226.

8. Naboychenko S.C., Mamyachenkov C.V., Karelov C.V. *Myshyak v tsetnoy metallurgii* (Arsenic in nonferrous metallurgy). Ekaterinburg, 2004, 240 p.

9. Sadilova L.G., Lockutov F.M. *Izvestiya vuzov. Tsetnaya metallurgiya* – Proceedings of Higher School. Nonferrous metallurgy, 1958, no 5, pp. 38–49.

Рецензенты:

Кара-сал Б.К., д.т.н., главный научный сотрудник, ФГБУН «Тувинский институт комплексного освоения природных ресурсов» СО РАН, г. Кызыл;

Лебедев В.И., д.г.-м.н., вр. и.о. директора, ФГБУН «Тувинский институт комплексного освоения природных ресурсов» СО РАН, г. Кызыл.

Работа поступила в редакцию 18.03.2015.