

на роль и «нерастворимых в воде веществ», которые при контакте с сильно щелочной средой вносят в систему спектр различных примесей.

Результаты физико-химических параметров образцов партий АНГ свидетельствуют о малом влиянии их значений на химизм протекающих реакций, но они играют важную роль при создании конструкций контейнеров хранения реакционных масс, реакторов и устройств для растаривания, расчёта теплового и материального баланса.

**Литература**

1. Копылов Н.И., Каминский Ю.Д. Мышьяк. Новосибирск: Сиб. унив. изд-во., 2004. 367 с.
2. Максимов И.Е. Экосистемы. Проблемы мышьяка в цветной металлургии: Проспект. Новосибирск: Гидроцветмет, 1991. 18 с.
3. Твидвелл Л. Дж., Плессас К. О., Комба П. Г., Данкс Д. Р. Удаление мышьяка из сточных вод и стабилизация мышьяксодержащих твёрдых отходов // Цветные металлы. 1996. № 9. С. 27–31.

УДК 66.065.2

**Реагентное извлечение мышьяка из технологических и сточных вод с помощью диоксида тиомочевины**

©2013. А. М. Ченцов, н.с., О. Ю. Растегаев, д.х.н., зам. директора, А. О. Малишевский, зав. лабораторией, Т. П. Толоконникова, н.с., И. М. Скворцов, Государственный научно-исследовательский институт промышленной экологии, e-mail: Info@sar-ecoinst.org

В статье приведён обзор литературных данных о существующих способах и подходах к очистке технологических и сточных вод от соединений мышьяка. Представлены результаты серии экспериментов по очистке модельных и технологических растворов при помощи диоксида тиомочевины. Показано, что подобный способ пригоден для выведения основной массы мышьяка из раствора в форме товарного продукта, определены остаточные концентрации мышьяка в растворе.

The article contains a review of methods of removing arsenic from industrial and wastewaters. A number of experiments of model and industrial solutions purifying with thiourea dioxide as a reducing agent were conducted. It was shown that such method allows removing of the most part of arsenic from solution in a form capable of further usage. Residual values of arsenic concentration in solutions were determined.

Ключевые слова: сточные воды, мышьяк, очистка растворов, диоксид тиомочевины

Keywords: wastewaters, arsenic, solution purification, thiourea dioxide

Проблема очистки технологических и сточных вод от соединений мышьяка является актуальной для многих предприятий цветной металлургии, несмотря на значительное число публикаций [1]. Задача очистки промышленных вод от мышьяка является одной из ключевых при уничтожении люизита путём его щелочного гидролиза.

Методы извлечения мышьяка из растворов в большинстве гидрометаллургических процессов основаны на осаждении его мало-растворимых в воде неорганических соединений. Как правило, образующиеся в таких случаях осадки являются трудно утилизируемыми отходами производства. Наиболее распро-

странены методы, в которых мышьяк выводится в форме арсенатов кальция, железа и сульфида  $As_2S_3$ . Во многих работах предлагается применять финишную очистку сточных вод от мышьяка при помощи сорбентов.

**Извлечение мышьяка в виде кальциевых солей**

Множество работ в период с 1940-го по 1960 г. посвящено выделению малорастворимых щелочноземельных солей мышьяка [2, 3]. Исследователями были получены арсениты и арсенаты кальция различного состава, изучены их различные физико-химические свой-

ства, в том числе константы растворимости в воде. Впоследствии были проведены исследования по извлечению мышьяка из водных растворов солей As (V) при обработке известью [4]. В этой работе найдены оптимальные условия для очистки растворов от мышьяка – мольное соотношение Ca:As > 2:1 и pH > 12, которые позволяют снизить концентрацию мышьяка в растворе до значения ПДК и ниже. Состав образующейся твёрдой фазы установлен как  $\text{Ca}_4(\text{OH})_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$ , а также экспериментально показано, что наличие в реакционной среде соединений фосфора и магния ухудшает эффективность связывания мышьяка. Арсениты значительно хуже связываются солями кальция, растворимость соединений  $\text{CaHAsO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{AsO}_3)_2$  и  $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_5$  при обычных условиях равны 1,2; 0,044 и 0,025 г/100 мл воды соответственно [5]. Существенным недостатком способов, основанных на извлечении мышьяка в виде кальциевых солей, является необходимость проведения процесса в сильнощелочном растворе и использование большого избытка известкового компонента.

### Извлечение мышьяка в форме арсената железа (III)

Много работ посвящено извлечению мышьяка из технологических вод в виде арсената железа (III). Установлено [6], что мышьяк (V) осаждается из раствора с помощью солей железа (III) в кислой среде с образованием  $\text{FeAsO}_4$ . При проведении процесса при комнатной температуре образуется аморфный осадок с размером частиц < 10 нм. Аморфный арсенат железа при повышении pH выше 2 постепенно переходит в гидрат оксида железа (III), хотя при этом значительное количество мышьяка по-прежнему остаётся в осадке в сорбированном виде. Существуют способы улучшения технологических параметров этого процесса. Так, в патенте [7] описывается гидротермическая обработка осадка арсената железа, приводящая к образованию скородита –  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с размерами кристаллов > 100 нм. Способ основан на нагревании раствора до 80–90 °С и пропускании воздуха через раствор для окисления мышьяка (III) в мышьяк (V) в присутствии сульфата меди в качестве катализатора окисления. По данным авторов, способ позволяет добиться остаточной концентрации мышьяка в воде на уровне ПДК (0,05 мг/л). Смешанная технология извлечения мышьяка из раствора в форме арсенатов железа (III) и кальция применяется на меде-

плавильном заводе компании Xstrata Copper при переработке пылей плавильного производства, а также при выщелачивании медного концентрата [8]. Осаждение мышьяка проводится при температуре 80–90 °С с добавлением известняка к кислому раствору, содержащему соли железа и мышьяк (V). Величина pH поддерживается на уровне 2,5–3, остаточная концентрация мышьяка составляет 0,02 мг/л.

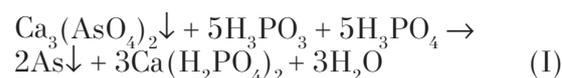
### Извлечение мышьяка в виде сульфида мышьяка (III)

В ряде статей описывается извлечение из раствора мышьяка в виде сульфида  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Так, в работе [9] приводится способ осаждения сульфида мышьяка, основанный на пропускании газообразного сероводорода через сильно кислый раствор, содержащий мышьяк. Образующийся сульфид мышьяка предлагается регенерировать обработкой аммиаком при нагревании.

Другой способ [10] включает подкисление раствора, содержащего значительные количества растворённого мышьяка, до pH 1–4 и добавление сульфида натрия при небольшом нагревании. Полученный осадок сульфида мышьяка предлагается размещать на длительное хранение.

Рассмотренные подходы к извлечению мышьяка из растворов позволяют проводить очистку вод до санитарных норм, но не решают экологической проблемы по изоляции мышьяка, так как недостаточная стабильность образующихся мышьяксодержащих отходов при длительном хранении приводит к их выветриванию, в результате чего они сами становятся источником загрязнения окружающей среды [11], поэтому задача, решаемая авторами, заключается в нахождении способа очистки технологических и сточных вод с выделением мышьяка в качестве технического продукта, пригодного для дальнейшего использования.

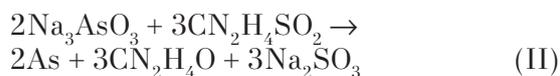
Известны реагентные способы выделения элементного мышьяка восстановлением мышьяксодержащих растворов фосфористой кислотой и её солями в кислых средах, используемые для технологических и аналитических целей [12 – 15], например, по схеме (I):



Недостатками способа являются: применение большого избытка высоко-токсичной фосфористой кислоты и фосфорной кислоты,

что приводит по завершении процесса к значительному количеству жидких токсичных отходов и сточных вод, необходимость снижения токсичности получаемых стоков путём их нейтрализации и окисления в соли мало токсичной фосфорной кислоты, образование отходов солей, загрязнённых мышьяком.

В работе [16] предложен способ восстановления соединений мышьяка до элементного мышьяка с помощью восстановителя диоксида тиомочевины (ДТМ) с целью выделения мышьяка из технических продуктов. Использование диоксида тиомочевины позволяет восстанавливать как соли мышьяка (III), так и соли мышьяка (V). Впервые эта реакция была предложена в аналитических целях в 2005 г. [17]. Процесс описывается уравнениями (II) и (III):



Данный способ универсален для соединений мышьяка (III) и (V), проводится в одну стадию и не требует применения дорогих реагентов, а щелочная среда существенно снижает летучесть мышьяка и способствует разрушению различных его комплексов.

Целью данной работы было изучение возможности применения диоксида тиомочевины для выделения мышьяка из растворов с умеренной концентрацией мышьяка (до 6 г/л), установление зависимости остаточной концентрации мышьяка в растворе от условий проведения процесса и определение оптимальных условий проведения процесса восстановления.

### Экспериментальная часть

Для исследования очистки растворов от мышьяка с помощью диоксида тиомочевины (ДТМ) использовались два различных раствора: 1-й приготовлен растворением технического оксида мышьяка (III) с содержанием основного компонента  $\geq 98\%$  масс. в растворе гидроксида натрия квалификации «х.ч.» и разбавлением до концентрации As(III) 3,80 г/л; 2-й раствор – жидкие отходы лаборатории, содержащие As(III) 6,0 г/л. Обработка растворов восстановителем проводилась в щелочной среде (pH 9,8–10,2) при комнатной температуре и при нагреве до 60 °С. Концентрация мышьяка в растворе измерялась методом инвер-

сионной вольтамперометрии с использованием углеродных электродов, модифицированных золотом (прибор ПАН-As фирмы Томьаналит, методика измерения МУ № 31-09/04).

Определение оптимальных условий проведения процесса восстановления с применением ДТМ включало серию из 5 экспериментов, в ходе которых в раствор, содержащий соединения мышьяка, добавлялся восстановитель, и проводились измерения концентрации мышьяка в растворе в различные моменты времени.

Эксперимент 1. Модельный раствор обрабатывался при комнатной температуре, ДТМ добавлялся в раствор двумя порциями (1 г + 0,5 г через час после начала), pH поддерживался на уровне  $10,0 \pm 0,2$ .

Эксперимент 2. Модельный раствор обрабатывался при  $T=60\text{ }^\circ\text{C}$ , ДТМ добавлялся в раствор двумя порциями (1 г + 0,2 г через 3,5 часа после начала), pH поддерживался на уровне  $10,0 \pm 0,2$ .

Эксперимент 3. Модельный раствор обрабатывался при  $T=60\text{ }^\circ\text{C}$ , ДТМ добавлялся постепенно (1,2 г + 0,1 г через 3 часа после начала реакции), pH поддерживался на уровне  $10,0 \pm 0,2$ .

Эксперимент 4. Модельный раствор обрабатывался при  $T=60\text{ }^\circ\text{C}$ , 1,2 г ДТМ добавлялись постепенно в течение 30 мин, pH поддерживался на уровне  $10,0 \pm 0,2$ .

Эксперимент 5. Жидкие отходы лаборатории обрабатывались при  $T=60\text{ }^\circ\text{C}$ , начальное значение  $\text{pH}=13$ , ДТМ добавлялся постепенно, 2 г в течение первых 15 минут, ещё 0,5 г после 45 минут реакции, ещё 0,2 г после 90 минут реакции, после снижения pH раствора до уровня 10,0 добавлялся концентрированный раствор щёлочи для поддержания pH на уровне 10,0.

Получаемый осадок мышьяка отделялся фильтрованием, промывался водой до отсутствия в фильтрате щелочных солей (по фенолфталеину), хлоридов (по нитрату серебра), сульфатов (по хлориду бария) с последующей вакуумной сушкой и термозакалкой осадка по методике [18], содержание основного компонента составляло до 98,5% масс. Идентификация продукта – элементного мышьяка проводилась рентгенофлуоресцентным методом по линии  $K_\beta$  с длиной волны 1057 мÅ (рис.) на приборе – рентгеновском спектрометре «Спектроскан МАКС GF2E», состоящем из сканирующего кристалл-дифракционного (КД) канала и 2-х фиксированных энергодисперсных (ЭД) каналов. Прибор оснащён рентгеновской трубкой типа БХ-7 (с Ag-анодом),

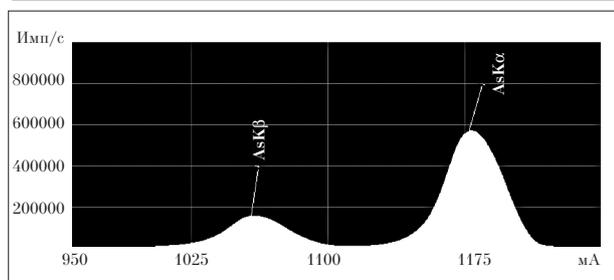


Рис. Обзорный рентгеновский спектр образца мышьяка в узкой области

мощностью 4Вт и с номинальным режимом работы:  $U=40кВ$ ;  $I=100мкА$ . Детектор – пропорциональный, заполненный инертным газом с Хе-наполнением и выходной щелью,  $U_{детектора} = 1610 В$ , кристалл-анализатор – LiF200. В качестве аналитических линий при анализе образцов на содержание в них Sr, Zn, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, V, Ti, As, Pb выбраны наиболее интенсивные линии  $SrK\alpha$ ,  $ZnK\alpha$ ,  $CuK\alpha$ ,  $NiK\alpha$ ,  $CoK\alpha$ ,  $FeK\alpha$ ,  $MnK\alpha$ ,  $CrK\alpha$ ,  $VK\alpha$ ,  $TiK\alpha$ ,  $AsK\beta 1$ ,  $PbL\beta 1$ .

### Обсуждение результатов

Общая степень выделения мышьяка из растворов была определена как отношение

количества выделенного из раствора мышьяка к исходному количеству. В расчёте оценки не учитывалось влияние незначительного разбавления раствора при добавлении концентрированной щёлочи для поддержания рН среды, изменение объёма раствора при отборе проб на анализ. Результаты экспериментов приведены в таблице.

Сравнительный анализ результатов экспериментов показывает, что выделение мышьяка проходит лучше при нагреве, требуется небольшой избыток восстановителя. Кроме того, резкое увеличение скорости снижения концентрации мышьяка в экспериментах при добавлении дополнительно небольшого количества восстановителя, по-видимому, говорит о том, что в растворе одновременно с восстановлением мышьяка по реакциям (II) и (III) проходит реакция разложения ДТМ. В эксперименте № 2 замечен эффект увеличения концентрации растворённых соединений мышьяка в растворе после ~4 ч после начала реакции. Это можно объяснить процессами растворения высокоактивного мелкодисперсного мышьяка в щелочном растворе, а также тем, что восстановитель к этому моменту уже полностью израсходован.

Зависимость остаточной концентрации соединений мышьяка в исследуемых растворах от условий проведения процесса

Таблица

№ п/п	Время с начала процесса, мин	Концентрация мышьяка в растворе, мг/л				
		номер эксперимента				
		1	2	3	4	5
1	0	3800	3800	3800	3800	6000
2	20	850	430	–	–	–
3	30	–	–	160	500	–
4	45	–	–	–	–	1400
5	60	730	270	93	340	–
6	65	–	–	–	–	280
7	80	5,1	–	–	–	–
8	90	–	140	–	–	100
9	105	–	–	–	–	53,00
10	120	–	–	–	510	–
11	150	–	94	–	2,7	32,00
12	180	–	–	76	–	–
13	190	–	–	19	–	–
14	210	–	94	–	–	–
15	230	–	1,9	–	–	–
16	250	–	–	4	–	–
17	290	–	6,5	–	–	–
18	960	5,1	–	–	–	–
Общая степень выделения мышьяка, %		99,87	99,83	99,89	99,93	99,47

Примечание: «–» – измерения не проводились.

Получающийся в реакции восстановления элементный мышьяк представляет собой мелкодисперсный аморфный осадок чёрного цвета, содержащий большое количество воды (до 70% масс.), обладает высокой реакционной способностью и постепенно растворяется при стоянии щелочного раствора на воздухе.

Значения остаточных концентраций мышьяка в растворах превышают действующий ПДКр.х. (0,05 мг/л), однако высокая степень выделения мышьяка в виде продукта, пригодного для дальнейшего использования, позволяет предложить использование данного способа в качестве технологического блока, предшествующего финишной обработке мышьяк-содержащих сточных вод сорбционными или другими способами.

## Выводы

В результате проведения серии экспериментов по очистке мышьяк-содержащих модельных и технологических растворов с умеренной концентрацией мышьяка (до 6 г/л) при помощи диоксида тиомочевины показано, что предлагаемый реагентный способ позволяет выделять более 99% мышьяка в виде элементного мышьяка, пригодного для дальнейшей переработки в товарную продукцию, и может быть применён в виде отдельного модуля в технологических схемах переработки мышьяк-содержащих отходов и очистки сточных вод до нормируемых показателей.

## Литература

1. Рцхиладзе В. Г., Мышьяк. М.: Металлургия, 1969. 189 с.
2. Guerin H. On the alkaline earth arsenates: study of the system  $As_2O_5-BaO-H_2O$  at 17 C // Bull. Soc. Chim. France. 1938. № 5:5. P. 1472–1478
3. Pierrot R. Contribution ala mineralogie des arseniates calciques et calcomagnesiens naturels // Bull. Soc. Fr. Mineral. Crystallography. 1964. № 87. P. 169–211.
4. Bothe J.V., Jr.; Brown P.W.J. Arsenic immobilization by calcium arsenate formation // Environment Science and Technology. 1999. № 33. P. 3806–3811.
5. Ropp R.C. Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds. Newnes. 2013. 1256 p.
6. Robins, R.G. Arsenic chemistry in relation to the disposal and stability of metallurgical extraction wastes // U.S. Environmental Protection Agency Pollution Technology Review. Noyes Data Corporation: New Jersey, 1992. P. 4–7.
7. Патент на изобретение JP № 4473340 Arsenic-containing water treatment method // Hiroaki M., Atsushi Y., Kinishiro A. и др. Заявлено 23.10.2009, заявка № JP20090244597.
8. Hourne M., McDonald C.A., Rohner P. and Woodall P. Albion process and leaching high arsenic materials at Isamat. // Alta Copper. 2006. Australia. Perth. 19 p.
9. Каратаев Е.Н. Процессы детоксикации и утилизации высокотоксичных соединений мышьяка: дисс. ... докт. хим. наук. Новгород: ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2009. 305 с.
10. Патент на изобретение РФ № 2099116, МПК А62D3/00. Способ переработки реакционных масс детоксикации люизита / Петров В.Г., Хан В.П., Трубаев А.В. Заявлено 09.11.1995, заявка № 95119251/25.
11. Nishimura T., Robins R.G., Singh P. Removal of arsenic from drinking water by precipitation, adsorption and cementation // BUET-UNU: International Workshop on technologies for arsenic removal from drinking water. 2001. Dhaka. Bangladesh. P. 31–42.
12. Патент на изобретение PL № 357396. Method of utilization of mixtures containing inorganic arsenic compounds (III) / Iwaniec J., Szczypinski W., Wikierak J. и др. Заявлено 27.11.2002. Заявка № PL20020357396.
13. ГОСТ 1367.4-83 Сурьма, методы определения мышьяка.
14. ГОСТ 2082.5-81 Концентраты молибденовые. Методы определения мышьяка (с изменениями № 1, 2).
15. ГОСТ 24877.7-76 Баббиты оловянные и свинцовые. Метод определения содержания мышьяка.
16. Патент на изобретение РФ № 2409687, МПК С22В 30/04, С22В 3/12. Способ получения элементного мышьяка // Растегаев О.Ю., Чупис В.Н., Холстов В.И., Толоконникова Т.П., Малишевский А.О. Заявлено 19.09.2008. Заявка № 2008137699/02. Бюл. № 2. 20.01.2011.
17. Растегаев О.Ю., Толоконникова Т.П., Чупис В.Н., Малишевский А.О., Федоренко Е.В. МВИ общего содержания мышьяка в отходах производства (в том числе в реакционных массах от уничтожения люизита и его смесей) титриметрическим методом / МВИ № 031-01-184-05 (Федеральный реестр «Аттестованные методики выполнения измерений содержания отравляющих веществ (ОВ), токсичных химикатов, указанных в списках Конвенции о запрещении химического оружия», головная организация ОАО ФНТЦ «Инверсия»), 2005 г.
18. Федоров В.А., Потолоков Н.А., Николашин С.В. и др. Физикохимия и технология получения высокоочищенного мышьяка и его соединений из продуктов детоксикации люизита // РХЖ. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2010. Т. 54. № 4. С. 56–67.