

УДК 628.54 (547.42)

**ПЕРЕРАБОТКА И ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ
МЫШЬЯКСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ
НА УСТЬ-КАМЕНОГОРСКОМ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОМ
КОМПЛЕКСЕ АО «КАЗЦИНК»**

Док.техн.наук А.К. Адрышев
канд.техн.наук И.С.Тилегенов

В статье рассмотрены проблемы, связанные с накоплением и условиями хранения токсичных мышьяксодержащих отходов на Усть-Каменогорском металлургическом комплексе АО «Казцинк». Представлены результаты экспериментальных работ по переработке этих отходов с целью получения нетоксичных продуктов. Результаты исследований и лабораторных анализов показали, что полученный стекловидный материал надежно связывает мышьяк и его соединения и в дальнейшем может быть использован в качестве основы для производства строительных облицовочных материалов.

Среди экологических проблем производства цветных металлов особое место занимают мышьяксодержащие отходы. Из-за отсутствия крупных потребителей мышьяка, количество накопленных мышьяксодержащих отходов продолжает увеличиваться на 5... 8 % в год [1].

На Усть-Каменогорском металлургическом комплексе (УК МК) АО «Казцинк» скопилось более 260 тысяч тонн высокотоксичных мышьяксодержащих арсенат-арсенитных кеков, являющихся конечными продуктами (отходами) технологической цепи. Хранятся они на территории промплощадки, занимая площадь более 2 гектаров, высота отвала 5...7 м. При естественном просушивании кеки превращаются из пастообразной массы в пылевидную, которая разносится ветром, загрязняя почву прилегающих участков. Геологическое строение участка промплощадки комбината совершенно не отвечает требованиям санитарных норм, регламентирующих порядок накопления, транспортировки, обезвреживания и захоронения промышленных отходов [2]. Мышьяксодержащие отходы образуются не только в технологическом процессе УК МК, но и на остальных предприятиях свинцово-цинковой подотрасли [1].

Научно-исследовательской лабораторией охраны и оздоровления окружающей среды ВКТУ проведены экспериментальные работы по остеклованию арсенат-арсенитных кеков с помощью различных химических веществ.

Экспериментальные работы проводились в опытном металлургическом цехе УК МК в электропечи с размером пода 300x300x200 мм. Заданный температурный режим выдерживался при помощи термопары ПП-1. Навески помещались в шамотные тигли и ставились в печь. Наблюдения за расплавом проводились визуально через верхний люк печи. Полученный расплав разливался в металлические формы и выдерживался под тягой до полного остывания.

В процессе плавления арсенат-арсенидных кеков с различными веществами и их сочетаниями при температуре 1000...1200 °С в большинстве случаев были получены стекловидные расплавы.

В результате сплавления арсенат-арсенидных кеков с кремнефтористым натрием в определенном соотношении, в указанном температурном интервале были получены стекловидные расплавы, содержащие от 80 до 85,7 % мышьяка от содержания его в исходном кеке. Размягчение шихты начинается при температуре 950, а плавление - при 1100 °С, иногда расплав сильно кипит, пенится, образуя на поверхности тонкие корочки. При установке тигля с шихтой данного состава в предварительно нагретую до 400-860 °С печь плавление идет более интенсивно, в результате чего также получается однородный стекловидный расплав. Содержание мышьяка в расплаве остается таким же, как и при медленном нагреве печи. Вымываемость колеблется от 0,018 до 0,0021 %.

При плавлении арсенат-арсенидных кеков с фтористым натрием и сульфосфатом в определенном соотношении при температуре 1100 °С образуется стекловидный однородный расплав. При перегреве массы образуется пористый расплав, содержание мышьяка в нем резко падает. Наблюдалось расслоение расплава на две части: верхнюю - пенообразную, нижнюю - стекловидную. Остаточное количество мышьяка в таких расплавах колеблется от 67,4 до 80 % от содержавшегося в исходном кеке.

При установке тигля с шихтой в нагретую до 900°С печь и последующем нагревании до 1280°С получается вспученный стекловидный расплав с остаточным содержанием мышьяка 65-70 % от содержания его в исходном кеке. Вымываемость - от 0,014 до 0,0007 %. Наиболее благоприятный режим плавления этого состава - медленный подъем температуры от 0 до 1200 °С за 4...5 часов, выдержка при 1200 °С - 30 мин. При таком режиме наблюдается наименьшая Вымываемость - 0,0007 % и наибольшее остаточное содержание мышьяка в расплаве (83,3...85,2 %) от содержания его в исходном кеке.

Остеклование арсенат-арсенидных кеков с песком (речным, строительным из месторождений) при 1200°С дает неоднородные стекловидные расплавы, содержащие 77,0...80 % мышьяка от исходного. Шихта начинает плавиться при 1000, а полное расплавление наступает при 1280 - 1300 °С.

При добавлении в шихту (кек + песок) кремнефтористого натрия температура плавления понижается до 1200 °С, расплав приобретает светлосерый цвет и содержит мышьяка 78,5 % от содержавшегося в исходном кеке. При установке тигля с шихтой в предварительно нагретую до 800 - 900 °С печь шихта начинает плавиться при 1200 °С, время плавления при этом сокращается наполовину. Содержание мышьяка в расплаве - 18,5 % от исходного, Вымываемость колеблется от 0,003 до 0,0018 %.

Добавка в шихту «кек + песок» буры позволяет получить стекловидный расплав светло-серого цвета, в котором содержится 62...70,4 % мышьяка от содержания его в исходном кеке. Резкое уменьшение содержания мышьяка объясняется, по-видимому, высокой температурой плавления (1260... 1300 °С).

Из шихты состава «кек + гранулированный шлак ШВУ УК МК» при 1200 °С получался стекловидный расплав темного цвета с содержанием мышьяка 56,4...70 % от исходного.

Проводились экспериментальные плавки и с другими добавками: глина Ахмировского месторождения, глинозем, зола уноса УК ТЭЦ, окись кальция, хлористый литий, кальцинированная сода и др. В большинстве случаев были получены спекшиеся массы. Только при плавлении шихты «кек + зола уноса + кремнефтористый натрий» были получены стекломассы с содержанием в них мышьяка до 60 % от содержания его в исходном кеке.

В результате лабораторных исследований были подтверждены результаты работ, проведенных ранее. В составе «кек + кремнефтористый натрий» в ранее проведенных исследованиях в расплаве оставалось от 71 до 85 % мышьяка, в последних исследованиях - от 80 до 85,6 %, вымываемость - в пределах 0,018...0,0021 %; в составе «кек + фтористый натрий + суперфосфат» соответственно мышьяка 75,4...83,6 % и 76,6...85,6 %, вымываемость - 0,014...0,0007 %.

Исходные компоненты, а также полученные стекломассы и ситаллы подвергались химическому анализу на определение остаточного содержания мышьяка в конечном продукте пиросинтеза. Для проверки растворимости продуктов остеклования в воде и перехода мышьяка в раствор полученные стекломассы дробились до размера частиц 0,5...1 мм и затем испытывались на вымываемость мышьяка в дистиллированной воде при температурах 20 °С, 98 °С и в воде, подкисленной серной кислотой до pH 3,5. Для проверки степени остеклованности (аморфности) застывших расплавов образцы продуктов остеклования дробили, стирали до сотых долей миллиметра и подвергали рентгенографическому анализу на установке «Дрон-3».

Полный химический анализ и анализ на мышьяк проводились в химической лаборатории УК МК.

Изучение физико-механических свойств продуктов остеклования проводилось в лаборатории строительных материалов ВКТУ и в НИИСтром-проекте. Определялись следующие показатели: предел прочности, истираемость, жаростойкость, водопоглощение, удельный, объемный вес, химическая стойкость. Работа проводилась по методикам ГОСТ 8269-76.

Для повышения прочности образцов стекломасс, полученных в результате плавки, их помещали в муфельную печь, поднимали температуру до 900 °С и выдерживали в течение 30 минут. Печь отключали и образцы оставляли в печи до полного охлаждения. В результате закалки структура образцов становилась мелкокристаллической - ситаллоподобной. Показатели физико-химических свойств ситаллов оказались выше, чем у аморфных стекломасс.

С целью непосредственного определения количества мышьяка, выделяющегося при нагревании и плавлении арсенат-арсенитных кеков, были проведены следующие эксперименты. В электропечь, разогретую до 1000 °С, ставили тигель с приготовленной шихтой; печь накрывалась металлическим кол-

паком с отверстием для отсоса, соединения уплотнялись. Колпак соединялся шлангом с отсасывающим устройством (аспиратор Мигунова), позволяющим отбирать пробы воздуха и пыли из камеры электропечи в стандартные пробоотборники и на фильтры. Пробы отбирались в температурном режиме 1100 - 1200 °С в течение 5-ти минут через каждые 5 минут по 2 пробы на одну плавку: одна - до начала плавления, вторая - во время получения расплава. Отобранные таким образом пробы анализировались в химической лаборатории УК МК на арсин и окись мышьяка. Анализы показали, что количество арсина в пылегазовых выделениях зависит от состава шихты: наименьшее количество арсина выделяется из шихты состава «кек + кремнефтористый натрий».

Проведенные наблюдения свидетельствуют о том, что в условиях эксплуатации будут выделяться вредные вещества, что потребует очистки пылегазовых выбросов.

Термографические исследования продуктов остеклования арсенат-арсенитных кеков были проведены в лаборатории физико-химических исследований ВНИИцветмета. Пробы плавилась в силитовой печи с нагревом до температуры 1287 °С. В кварцевую ампулу помещали бериллиевый блок с корундизовым тиглем, ампулу промывали аргоном и заполняли инертным газом. Запись проводилась на пирометре Курнакова ФПК- 55.

На кривых нагревания отмечается четкий эндотермический эффект в интервале температур 487...537 °С и 870...920 °С. В первом случае эндотермический эффект подтверждает переход As_2O_3 в As_2O_5 с поглощением кислорода воздуха. Эндотермический эффект при температурах 870...920 °С с максимумом около 900 °С совпадает с плавлением ряда эвтектик силикатов кальция и натрия.

Начиная с 920 °С, нагревание ускоряется, и на кривой появляется экзотермический эффект с распыльчатый максимумом в интервале температур 1050...1150 °С, отражающий экзотермическую реакцию $CaO + SiO_2 \rightarrow CaSiO_3$, протекающую особенно энергично в указанном интервале температур. Поскольку изучаемые шихты представляют многокомпонентную систему, то их плавление происходит в широком интервале температур. При 1200 °С все компоненты, за исключением отдельных зерен кварца, растворяются в расплаве. При охлаждении расплава происходит частичная раскристаллизация стекломассы с образованием стекло-ситаллов.

В прозрачных шлифах конечного продукта остеклования арсенат-арсенитных кеков под микроскопом редко встречается аморфная структура. В большинстве случаев встречаются кристаллические материалы в виде мельчайших рассеянных кристаллов или сферолитов. Иногда встречается перлитовая структура. Контакты минеральных включений со стекловидной массой четкие, без следов коррозии. Изучение шлифов под микроскопом подтверждает то, что образовавшаяся в процессе плавления стекломасса обволакивает получившиеся соединения мышьяка, предохраняя его от выщелачивания.

Рентгенографические исследования проводились на установке «Дрон-3» во ВНИИцветмете и научно-исследовательской лаборатории кафедры физики ВКТУ. Рентгенограммы образцов показаны на рисунках 1-7.

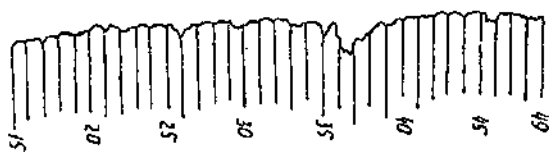


Рис.1. Рентгенограмма продукта остеклования пробы №169 (ситалл)

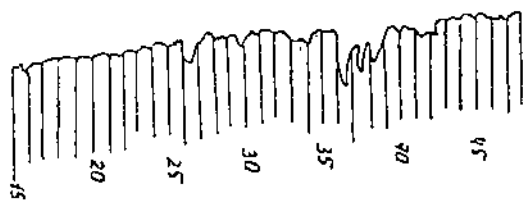


Рис.2. Рентгенограмма продукта остеклования пробы №197 (ситалл)



Рис.3. Рентгенограмма продукта остеклования пробы №198 (ситалл)



Рис.4. Рентгенограмма продукта остеклования пробы №2113 (оконного стекла)

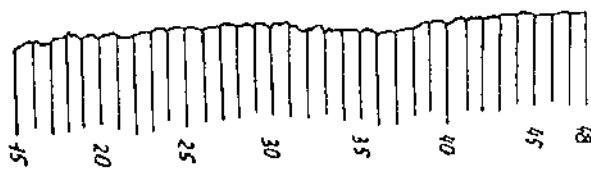


Рис.5. Рентгенограмма продукта остеклования пробы №183 (стекло)



Рис.6. Рентгенограмма продукта остеклования пробы №209 (стекло)



Рис.7. Рентгенограмма продукта остеклования пробы №231 (стекло)

Условия рентгенографической съемки образцов для установки ВНИИцветмета: анод - $\text{CoK}\alpha$, напряжение - 35 кВ; сила тока - 30 мА; постоянная времени - 1×10^4 2,5 с; щели - №1 (2 x 6), №2 (0,25 x 12); скорость счета ($V_{\text{сч}}$) - 2 град/мин; скорость ленты ($V_{\text{л}}$) - 600 мм/ч; шаг - 1°; для установки ВКТУ: анод - $\text{Fe K}\alpha$; напряжение - 30 кВ; сила тока - 30 мА; постоянная времени - $2,0 \times 10^3$ 2,5 с; щели - №1 (1x6), №2 (1x10); скорость счета ($V_{\text{сч}}$) - 4 град/мин; скорость ленты ($V_{\text{л}}$) - 720 мм/ч.; шаг - 1°.

Пилообразный характер рентгенограмм проб № 169, 197, 198 на рис. 1-3 говорит том, что они представляют собой кристаллические «стекла» - ситаллы. Спокойный характер рентгенограмм образцов № 113, 183, 209, 231 на рис. 4-7 свидетельствует о том, что это - аморфное вещество, т.е. стекло.

При изготовлении шихты учитывалась летучесть составляющих компонентов. Из литературных источников известно, что наибольшей летучестью при нагревании обладают соли борной кислоты, окисл свинца, мышьяковистые соединения, окисл сурьмы, селен, фториды и некоторые другие соединения.

Мышьяковистый ангидрид As_2O_3 легко испаряется, будучи в свободном состоянии. Во время плавления шихты потери при содержании выше 0,25 % составляют 40 %.

Во время быстрого нагревания As_2O_3 распадается на мышьяк и мышьяковистый ангидрид, который реагирует с кислородом и снова образует As_2O_3 . Реакция $\text{As}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{As}_2\text{O}_3$ возможна только в присутствии окислов. В шихте мышьяковистый ангидрид окисляется и образует соли мышьяковой кислоты. Эти соединения довольно стойки при высоких температурах и при 1400°С выделяют кислород. Между температурами 800 и 1200°С наибольшее количество мышьяка находится в стекломассе в виде As_2O_3 . При 1300°С количество As_2O_3 уменьшается и увеличивается As_2O_3 . Соединения сурьмы ведут себя подобным же образом.

В процессе варки шихты фториды образуют с окислами железа летучие соединения FeF_3 (фторид железа) и удаляют из стекломассы до 30...40 % окислов железа. Количество улетучивающегося фтора составляет 30...40 % от количества введенного в шихту.

Таким образом, лабораторные исследования по остеклованию арсенат-арсенитных кеков подтвердили результаты ранее проведенных нами исследований. При температуре 1000-1200°С получены стекловидные расплавы, а при дополнительной термообработке по режиму - ситаллы.

Перспективными составами для проведения полупромышленных испытаний являются «кек + кремнефтористый натрий» в соотношении 90:10 и «кек + натрий фтористый + суперфосфат» в соотношении 92:5:3. Отработаны режимы плавления по составам шихты.

Анализ физико-химических свойств стекломасс и ситаллов, полученных при дополнительной термообработке, показал, что ситаллы обладают более высокими прочностными характеристиками и кислотостойкостью.

Полученные ситаллы могут быть использованы в качестве облицовочных материалов, при согласовании с соответствующими санитарно-гигиеническими органами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Разработка и внедрение эффективных способов и обезвреживания мышьяка на предприятиях цветной металлургии и использование его в народном хозяйстве. - М., 1988,- 89 с.
2. Порядок накопления, транспортировки, обезвреживания и захоронения токсичных промышленных отходов (санитарные правила). -М., 1985, - 37 с.

Восточно-казахстанский технический университет им.Д.Серикбаева

Таразский государственный университет им.М.Х.Дулати

**"ҚАЗЦИНК" АҚ ӨСКЕМЕН МЕТАЛЛУРГИЯ КЕШЕНІНДЕ
МЫШЬЯК АРАЛАСҚАН ҚАЛДЫҚТАРДЫ ҚАЙТА ӨНДЕУ ЖӘНЕ
ЗИЯНСЫЗДАНДЫРУ**

Техн.ғыл.докт.	А.К.Адрышев
Техн.ғыл.наук	И.С.Тилегенов

"Қазцинк" АҚ Өскемен металлургия кешенінде улы мышьяк араласқан қалдықтардың жинақталуы және олардың сақталу жағдайына байланысты мәселелер қарастырылған. Осы қалдықтарды қайта өндеп таза зат алу мақсатымен жүргізілген зерттеу жұмыстарының нәтижелері келтірілген. Алынған шыны тәріздес зат мышьяқты және оның қоспаларын біртұтас қалыптастырады және соның негізінде келешекте әрлендіру құрылыс материалдарын өндіруге мүмкіншілік туындайды.