

Операции рециклирования в технологии переработки арсенита натрия гидролизного

© 2010. А. Г. Демахин, д.х.н., гл.н.с., В. Н. Чупис, д.ф.-м.н., директор,
О. Ю. Растегаев, к.х.н., нач. отдела, Н. Н. Кузнецов, к.х.н., с.н.с.,
А. В. Кошелев, к.т.н., с.н.с.,

Государственный научно-исследовательский институт промышленной экологии,
e-mail: ecovector@sar-ecoinst.org

В статье представлены результаты по разработке технологии рециклинга, которые в максимальной степени реализуют вопросы промышленной безопасности и предельно снижают нагрузку на окружающую среду в процессе переработки одного из продуктов детоксикации люизита – арсенита натрия гидролизного.

This article shows the results of recycling technology that maximally solve industrial safety problems and bring down the hazards of the impact upon the natural environment to the minimum during processing hydrolytic sodium arsenite, one of lewisite detoxicity products.

Ключевые слова: рециклирование, детоксикация отходов,
промышленная безопасность, оксид мышьяка

Key words: recycling, wastes detoxicity, industrial safety, arsenic oxide

Известно, что в России процесс переработки люизита осуществлялся путём проведения щелочного гидролиза с получением жидких реакционных масс и продуктов их выпаривания – «сухих» солей с техническим названием арсенит натрия гидролизный (АНГ). Реакционные массы люизита являются ценным мышьяксодержащим сырьем, вследствие чего они подвергаются переработке с получением товарной продукции – элементного мышьяка и его оксида. Однако разработанные процессы переработки реакционных масс характеризуются малой глубиной утилизации токсичного компонента в рамках единичной операции – одного цикла. Так, при переработке жидких реакционных масс методом электролиза образуется отработанной катодит, содержащий после окончания единичного цикла в своём составе половинное количество арсенита натрия. Процесс получения оксида мышьяка из «сухих» солей приводит в рамках одного цикла к выведению из оборота не более 65% арсенита натрия. Указанные причины заставляют совершенствовать технологические процессы в сторону увеличения глубины переработки токсичных реагентов.

В статье [1] авторами представлены результаты по разработке технических решений процесса переработки АНГ в аспекте охраны окружающей среды и экологической безопасности. За прошедшее с 2008 г. время вы-

полнен большой объём экспериментальных работ как на лабораторном оборудовании, так и на специально созданной модельной демонстрационной установке (объект УХО п. Горный, Саратовская область) с целью оптимизации условий проведения технологических операций переработки АНГ в мышьяк и его соединения, минимизации количества твёрдых отходов и жидких стоков с созданием эффективных систем их очистки.

В настоящей статье представлены результаты исследований, целью которых являлась разработка замкнутых циклов по мышьяксодержащим соединениям на основных технологических операциях при переработке АНГ в мышьяк и его оксид As_2O_3 с помощью операций рециклинга.

Под рециклингом (синоним рециклизация, рециклирование) в экологическом понимании подразумевается направление опасных (токсичных, радиоактивных и т.п.) отходов на повторное использование. В настоящей публикации под рециклингом понимается многократный оборот мышьяксодержащих технологических сред с целью исключения (или минимизации) образования токсичных отходов.

Кроме увеличения глубины передела мышьяксодержащего сырья, причиной введения операций рециклинга в технологии переработки АНГ является непостоянство

Таблица 1

Паспортные данные образцов арсенита натрия гидролизного

Показатель / № партий	Арсенит натрия в пересчете на оксид мышьяка, % масс.	Натрия хлорид, % масс.	Нерастворимые в воде вещества, % масс.
Требования ТУ	Не менее 20	Не более 55	Не более 3,5
10	9,08	42,58	2,76
22	20,62	48,45	1,65
32	29,38	49,97	6,4
38	18,11	50,74	15,2

состава исходного сырья. Следует отметить, что АНГ выпускался согласно техническим условиям «Арсенит натрия гидролизный (технический), ТУ 2622-159-04872-2005». В таблице 1 приведены сравнительные данные по составу различных партий АНГ и нормативные показатели по ТУ.

Широкий разброс состава исходного сырья по высокотоксичному компоненту потребовал ввести в технологию переработки АНГ многократно повторяющиеся операции (рециклы). На рисунке приведена базовая схема процесса, отвечающая требованиям низкоотходной технологии переработки высокотоксичного сырья, включающая анализ основных технологических операций.

Введение АНГ (рис., блок 1) в водный раствор соляной кислоты с формированием системы, имеющей значение pH 8,0 – 8,5, позволяет одновременно с растворением основных компонентов проводить нейтрализацию средних солей мышьяка. Образование кис-

лых солей создаёт систему с более широким диапазоном жидкого состояния мышьяковых соединений из-за больших значений растворимости кислых солей по сравнению со средними солями.

Одновременно с процессом нейтрализации средних мышьяксодержащих солей введение соляной кислоты приводит к высаливанию из формируемой системы хлорида натрия в количестве от 35 до 65 масс.%. Тем самым уже при растворении АНГ в водном растворе соляной кислоты закладываются основы процесса разделения «сухих солей» на базовые ветви – мышьяксодержащую (раствор) и хлорида натрия (твёрдая фаза). Тем самым указанный простой технологический приём позволяет осуществить процесс растворения практически любых партий АНГ без проведения анализа состава фаз в сложной гетерогенной системе АНГ-НСl-H₂O.

Полученная гетерогенная система подвергается процессу фильтрования, в ходе

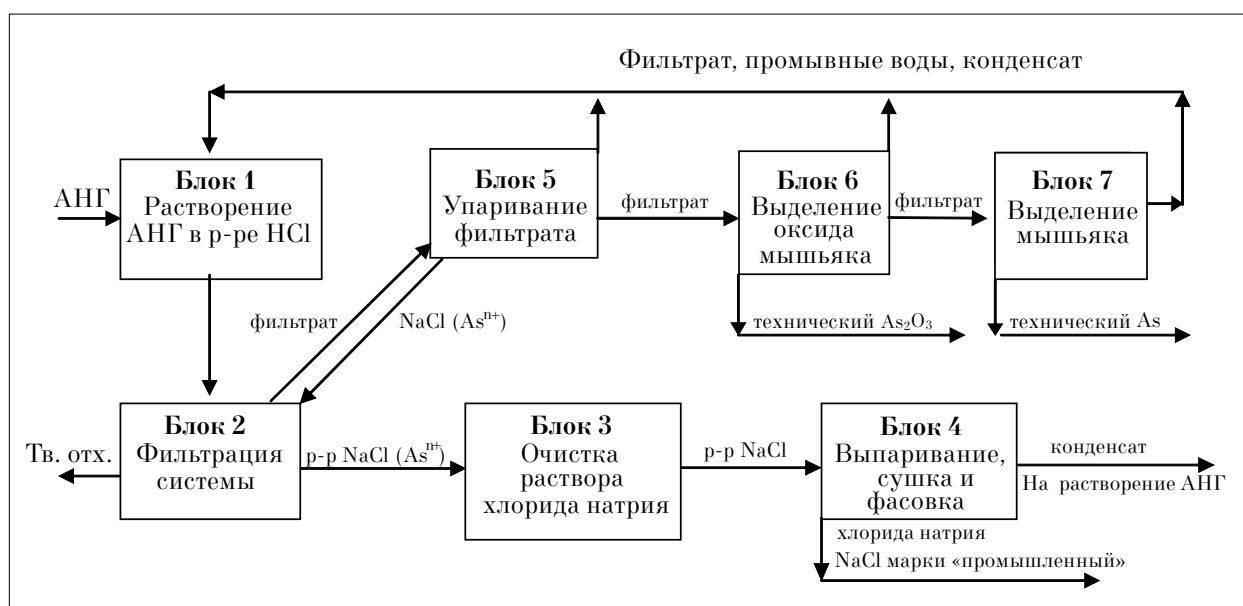


Рисунок. Блок-схема процесса переработки арсенита натрия гидролизного (АНГ)

которого на фильтре отделяется от жидкой фазы смесь «нерастворимых в воде веществ» и хлорида натрия.

Отделяемый осадок, содержащий адсорбированные соединения мышьяка, тщательно промывается последовательно тремя порциями 20% водного раствора хлорида натрия. Применение в качестве промывной жидкости раствора соли, а не воды, обусловлено минимизацией растворения хлорида натрия при сохранении хорошей растворяющей способности по отношению к мышьяксодержащим соединениям.

Первая порция промывного раствора, содержащая наибольшее количество вымываемых солей мышьяка, соединяется с отделенным фильтратом, а две последующие направляются на формирование растворителя ($H_2O - HCl$) для растворения следующей партии АНГ.

В зависимости от партии АНГ фильтрат, образующийся при растворении «сухих солей» с применением в качестве растворителя водного раствора HCl , содержит арсениты и арсенаты в концентрации 15–19 масс.%. При замене части воды на промывной раствор концентрация мышьяксодержащих солей возрастает до 20–24 масс.%. Поскольку величина растворимости кислых солей мышьяксодержащих кислот примерно равна 50 масс.%, рост концентрации этих солей при замене части воды на промывную жидкость не является препятствующим фактором, более того, это снижает энергозатраты при проведении следующей технологической операции – выпаривании фильтрата (рис., блок 5). Из выполненного анализа следует, что получаемые промывные воды, имеющие качественный состав, близкий к составу жидкой фазы растворяющей АНГ, могут быть использованы в качестве соразтворителя на втором (и последующем) циклах процесса растворения новых порций АНГ.

Фильтрат, полученный в ходе растворения АНГ, поступает в выпарной аппарат, где происходит концентрирование дигидроарсенита натрия до уровня более 25 масс.% (рис., блок 5). Эта операция позволяет в последующем снизить время процесса осаждения оксида мышьяка (рис., блок 6) с 4–20 часов до 15–30 минут. Процесс осаждения оксида мышьяка происходит вследствие нейтрализации полученного раствора дигидроарсенита натрия соляной кислотой. Выпадающий осадок отделяется от жидкой фазы путём фильтрования и далее подвергается

процессу репульпирования в водной среде для выведения из состава хлорида натрия. По достижению содержания в оксиде мышьяка основного вещества более 95 масс.% процесс отмывки осадка заканчивается. Воды от промывки и репульпирования оксида мышьяка (рис. 1, блок 6) содержат в своем составе хлорид натрия и оксид мышьяка. Поскольку раствор, образующийся при растворении АНГ в воде, имея щелочную реакцию, растворяет оксид мышьяка с образованием арсенита натрия, то данный вид остаточных растворов также может быть использован в качестве растворителя АНГ начиная со второго цикла процесса.

Фильтрат, получаемый в ходе отделения оксида мышьяка, содержащий смесь арсенитов и арсенатов натрия, поступает в реактор восстановления (рис., блок 7), где происходит процесс получения элементарного мышьяка марки «технический». В качестве восстановителя применяется диоксид титана [2], позволяющий проводить процесс восстановления в щелочной среде с высокой степенью эффективности (более 85%). После отделения мышьяка и его промывки водой образуется новая жидкая фаза, содержащая смесь солей мышьяка и хлорида натрия. Она также направляется на растворение АНГ, создавая замкнутый цикл по соединениям мышьяка.

Таким образом, анализ операций, протекающих в блоках 2, 5, 6, 7 однозначно свидетельствуют о возможности повторного использования всех видов технологических жидких растворов для переработки АНГ. Данное обстоятельство, исключая необходимость очистки образующихся стоков от токсичных соединений, существенно улучшает экологические показатели технологии, повышая при этом экономическую составляющую технического процесса.

Хлорид натрия, очищенный до определенного уровня в блоке 2, вымывается с фильтра водой до формирования насыщенного $\approx 20\%$ раствора, который направляется в блок 3 на очистку последовательно химическим и адсорбционными способами. Сущность химического способа заключается в окислении соединений мышьяка (III) гипохлоритом натрия с последующим осаждением полученных арсенатов хлоридом железа (II) [3]. Осадок нерастворимого арсената железа отделяется на фильтре и подвергается процессу утилизации (захоронение или сжигание на специальных объектах). Раствор

хлорида натрия подвергается окончательной очистке, проходя через каскад адсорберов, с дальнейшей выпаркой и сушкой. Получаемый хлорид натрия соответствует марке «Промышленный» по ТУ 18-11-3-85 «Натрий хлористый (поваренная соль) для промышленного потребления», является ценным сырьем для хлорной промышленности. Кроме того, он может быть использован для приготовления буровых растворов в процессах добычи нефти и газа.

В заключение необходимо отметить, что разработанная совокупность технических решений позволила применить операции рециклирования к переработке высокотоксичного сырья (АНГ) и тем самым одновременно улучшить экологические и экономические показатели предложенной технологии.

Литература

1. Елисеев Д.А., Демахин А.Г., Чупис В.Н., Олискевич В.В. Процесс переработки продукта детоксикации люизита – арсенита натрия гидролизного в аспекте охраны окружающей среды и экологической безопасности // Теоретическая и прикладная экология. 2008. № 4. С. 103–106.
2. Чупис В.Н., Растегаев О.Ю., Малишевский А.О. Перспективные подходы к перепрофилированию объектов по уничтожению химического оружия. Реагентные технологии извлечения мышьяка из мышьяксодержащих реакционных масс и отходов // Теоретическая и прикладная экология. 2010. № 1. С. 87–95.
3. Демахин А.Г., Елисеев Д.А., Талаловская Н.М. Основные направления создания технологии глубокой и комплексной переработки техногенного мышьяк-содержащего сырья // Цветные металлы. 2009. № 4. С. 65–67.