

Физико-химические свойства образцов промышленных партий «арсенита натрия гидролизного»

©2013. А. Г. Демахин¹, д.х.н., г.н.с., С. В. Акчурин², к.х.н., н.с.,

О. Ю. Растегаев¹, д.х.н., зам. директора, А. М. Ченцов¹, н.с.,

А. В. Рыжков¹, зав. лабораторией, А. О. Малишевский, зав. лабораторией,

¹Государственный научно-исследовательский институт промышленной экологии,

²ООО НИТЦ «Экохим»,

e-mail: Info@sar-ecoinst.org, akchurin.serzh@yandex.ru

В статье представлены результаты исследования химического состава образцов промышленных партий «арсенита натрия гидролизного». Установлены его физико-химические свойства, такие, как абсолютная и насыпная плотность, гигроскопичность, теплоёмкость. Показано, что арсенит натрия гидролизный может рассматриваться в качестве нового вида мышьяксодержащего сырья.

The paper presents the results of chemical composition study of the «sodium arsenite hydrolysis» commercial batches samples. The physical and chemical properties, such as absolute and bulk density, water absorption, heat capacity were established. It is indicated that sodium arsenite hydrolysis can be regarded as a new kind of raw arsenic containing material.

Ключевые слова: арсенит натрия гидролизный, реакционные массы, многокомпонентная система, мышьяксодержащее сырье, физико-химические свойства

Keywords: sodium arsenite hydrolysis, reaction masses, multi-component system, arsenic-containing raw materials, physical-chemical properties

В последнее десятилетие ежегодно с рудами из недр извлекается до 79 тыс. тонн мышьяка. И только около 2% из них используется для потребления, а остальная часть попадает в окружающую среду: 7% с выбросами газов; 0,5% в промстоки; 90% в отход [1]. Отвалы и другие техногенные отходы горнорудной, металлургической и химической промышленности, содержащие токсичные соединения, под воздействием сопутствующих компонентов пород и изменений внешних факторов со временем всё более негативно влияют на окружающую среду и генофонд планеты [2 – 3].

Одним из таких техногенных токсичных отходов является продукт, получаемый в ходе детоксикации люизита и имеющий специальное название «арсенит натрия гидролизный» (АНГ). Данный продукт, выпускаемый по ТУ 2622-159-0487202-2005, является сложной многокомпонентной системой с исключительно высоким содержанием солей мышьяка. По этой причине АНГ следует рассматривать не в качестве продукта, подвергаемого утилизации и захоронению, а как новый, перспективный вид мышьяксодержащего сырья. Хотя задача применения нового вида мышьяксодержащего сырья для получения товарной продукции является очевидной, до настояще-

го времени имеющиеся разработки были направлены в основном на утилизацию продуктов щелочного гидролиза люизита путём их превращения в соединения, обладающие малой растворимостью в воде, и поэтому легко хранимые в спецмогильниках.

Постановка задачи по трансформации АНГ в товарную продукцию неразрывно связана с анализом рынка мышьяксодержащей продукции, оценке сегментов по каждому виду товара, их ценовым показателям, по областям применения в народном хозяйстве.

В этом плане рассмотрение всего материала по потреблению мышьяксодержащих продуктов показывает, что наиболее широкие области применения и в наибольшем количестве имеет оксид мышьяка (30–40 тыс. тонн/год). Он применяется для получения мышьяковой кислоты, арсенитов и арсенатов, получения гербицидов, инсектицидов, противообрастающих красок, в стекольной промышленности. Вторым по масштабам потребления выступает металлический мышьяк невысокой степени чистоты (3–5 тыс. тонн), применяемый в металлургии, и высокочистый мышьяк (250 тонн), являющийся основой производства полупроводниковых материалов и микросхем, волоконной оптики, выращивания монокри-

сталлов для лазеров, плёночной электроники. Вышеизложенное позволяет сделать вывод о том, что наиболее рационально переработку реакционных масс люизита необходимо вести до получения указанных продуктов. Полная переработка данного вида сырья может дать 2500–3000 тонн технического оксида и 100 тонн высокочистого мышьяка. В мировой практике мышьяковистый ангидрид получают в качестве побочного продукта при переработке руд цветных металлов и золота. Пыль, получаемая в ходе производственных процессов переработки мышьяксодержащих руд, с содержанием от 10 до 85% масс. As_2O_3 , служит сырьём для последующего производства оксида мышьяка. Но такой продукт содержит примеси соединений тяжёлых металлов и ряда других трудно отделяемых элементов, таких как селен, сурьма и др. Технический мышьяк, в основном получаемый при восстановлении белого мышьяка углеродом или оксидом углерода (II), также содержит примеси указанных элементов.

Продукты, получаемые в процессе утилизации люизита – жидкая реакционная масса и АНГ, содержат несоизмеримо меньшее количество примесей тяжёлых металлов (главным образом соединений железа) и практически не содержат соединений, трудно отделяемых при сублимационных или жидкофазных способах очистки оксида мышьяка. По этой причине указанные продукты детоксикации люизита являются новым уникальным видом сырья, из которого могут получаться чистые и особо чистые соединения мышьяка.

Исходя из вышеизложенного следует, что перед разработкой научных основ переработки АНГ в товарную продукцию необходимым является определение физико-химических свойств образцов промышленных партий АНГ.

Объекты и методы

В ходе работы были использованы промышленные партии АНГ, полученные с объекта по уничтожению химического оружия в г. Камбарка и отвечающие по своему составу требованиям ТУ. Свежеполученная сухая реакционная масса представляет собой гранулированный, сыпучий продукт, при хранении склонный к слеживаемости.

Для выполнения всех операций проводили подготовку пробы образцов АНГ в соответствии с ГОСТ 25389-93 (ИСО 802-76) – аналогом, применяемым для глинозёма. Сущность

подготовки состояла в высушивании образцов при $t^{\circ} 100 \pm 10^{\circ}C$ в фарфоровой чашке или поддоне в течение 2 ч, охлаждении в эксикаторе, переносе в бокс с осушенной атмосферой.

Определение абсолютной плотности проводили в соответствии с ГОСТ 27700-88. Метод определения основан на гравиметрическом определении массы порошка и его объёма после вакуумирования в объёме пикнометра в среде с известной плотностью, обеспечивающей хорошее смачивание исследуемого материала. Расчёт абсолютной плотности (ρ) проводится по формуле:

$$\rho = \frac{m_1 - m_2}{V - \frac{m_3 - m_4}{\rho_{\text{пикн. ж.}}}}$$

где m_1 – масса пикнометра с навеской порошка АНГ, г; m_2 – масса сухого пикнометра, г; m_3 – масса пикнометра с навеской порошка и пикнометрической жидкости, г; V – объём пикнометра.

Определение насыпной плотности проводили в соответствии с ГОСТ 27801-93; ИСО 903-76. Метод определения насыпной плотности основан на определении массы известного объёма порошка равномерно заполняющего мерный цилиндр при отсутствии уплотнения. Через воронку с заданными размерами засыпали порошок в цилиндр. Значение насыпной плотности (D) рассчитывали по формуле:

$$D = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \cdot \rho_{H_2O}$$

где m_1 – масса цилиндра с порошком, г; m_2 – масса цилиндра с водой, г; m_3 – масса пустого цилиндра, г.

Определение угла естественного откоса проводили в соответствии с ГОСТ 27802-93, ИСО 902-76. Метод определения основан на определении линейного угла основания конуса, образованного порошком, насыпаемым на горизонтальную поверхность плиты с определённой высоты через воронку с определённым диаметром выхода. Значение угла естественного откоса (α) в градусах вычисляли по формуле:

$$\alpha = \arctg \frac{2h}{D-d}$$

где d – внутренний диаметр стебля воронки, мм; D – диаметр основания насыпного конуса порошка, мм; h – высота слоя порошка от плиты до нижнего края воронки, мм.

Определение гигроскопичности проводили в соответствии с ГОСТ 8065-72. Метод основан на увлажнении фиксированной сухой на-

вески образца при определённых условиях и определении массы поглощённой влаги путём взвешивания. Гигроскопичность образцов (X) вычисляли по следующей формуле:

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m} \cdot 100,$$

где m_1 – масса бюкса с навеской после увлажнения, г; m_2 – масса бюкса с навеской до увлажнения, г; m_3 – масса навески образца, г.

Определение удельной теплоёмкости проводили в соответствии с ГОСТ 23250-78. Метод определения основан на измерении количества теплоты, отданной колориметру образцом известной массы, нагретым до определённой температуры.

Удельная теплоёмкость в выбранном температурном интервале колориметрического опыта вычисляли из уравнения теплового баланса с точностью до 10 Дж/кг·К по формуле:

$$C = \left[\frac{(m_{ж} + E)C_{ж} \cdot (t_p - t_0)}{t_n - t_p} - M_k \cdot C_k \right] / M_0,$$

где t_n – температура нагретой капсулы с образцом, °С; M_k – масса капсулы, г; C_k – удельная теплоёмкость материала капсулы, Дж/кг·К; M_0 – масса образца, г; t_0 – температура колориметра в момент нагружения эталона, °С; $M_{ж}$ – масса дистиллированной воды, г; C_k – удельная теплоёмкость дистиллированной воды, 41877 Дж/кг·К; E – водяной эквивалент.

Спектры рентгеновской флуоресценции регистрировались с помощью спектрометра «Спектроскан – МАКС-G» при условиях: напряжение на рентгеновской трубке 40,0 кВ, ток 100 мкА. Спектрометр имеет кристалл-дифракционный канал с кристаллом LiF 200, рентгеновскую трубку БХ-7 Ag; пороги дис-

криминатора: 450–1350 и 1350–2250 мВ; напряжение на детекторе 1594 В. Для решения поставленной задачи записывали спектры диапазона от 800 до 3000 мА.

Определение содержания соединений мышьяка (III), соединений мышьяка (V) и массовой доли «общей щелочи». Определения проводились титриметрическим методом согласно МВИ № 031-02-013-00.

Результаты и обсуждение

В связи с отсутствием информации на выпускаемую продукцию в ТУ, важной для разработки научных основ её переработки, нами было проведено расширенное изучение свойств промышленных партий АНГ.

Особое внимание было уделено входному контролю состава образцов продукции, причём по расширенному числу показателей, в сравнении с техническими условиями (табл. 1.)

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что в ТУ на АНГ состав выпускаемой продукции отражен не в полной мере, в документе нет информации относительно содержания таких важных показателей, как содержание соединений мышьяка (V) и щёлочи. Важность отмеченных показателей обуславливается необходимостью наличия информации о полном составе АНГ как сложной многокомпонентной системы для осуществления процесса её разделения на базовые компоненты с последующей переработкой их в товарную продукцию.

Особое внимание необходимо уделить «нерастворимым в воде веществам». Под этим термином объединяются: бентонит, добавляемый к жидким реакционным массам (ЖРМ) в процессе их выпаривания, а также механические

Таблица 1

Экспериментальные данные по составу образцов АНГ

Показатель № партий	Арсенит натрия в пересчёте на оксид мышьяка, % масс.	Арсенат натрия, % масс.	Натрия хлорид, % масс.	Нерастворимые в воде вещества, % масс.	Массовая доля общей щёлочи (в пересчете на NaOH), % масс.
Требования ТУ	Не менее 20	–	Не более 55	Не более 3,5	–
10	13,2 ± 1,3	14,5 ± 1,9	42,9 ± 2,1	0,5 ± 0,1	27,8 ± 3,3
22	18,1 ± 1,8	13,3 ± 1,4	48,4 ± 2,4	0,7 ± 0,1	25,9 ± 3,1
32	24,0 ± 2,4	6,4 ± 0,8	47,1 ± 2,4	3,5 ± 0,7	24,7 ± 3,0
38	19,4 ± 1,9	10,3 ± 1,3	49,5 ± 2,5	6,7 ± 0,7	21,9 ± 2,6
1	26,9 ± 1,3	2,4 ± 0,3	45,4 ± 2,8	2,4 ± 0,3	23,1 ± 3,7
228	23,5 ± 2,5	10,9 ± 1,4	44,0 ± 2,6	1,8 ± 0,2	26,2 ± 2,6
548	29,9 ± 2,7	8,8 ± 1,3	46,7 ± 3,0	2,3 ± 0,3	24,0 ± 2,8

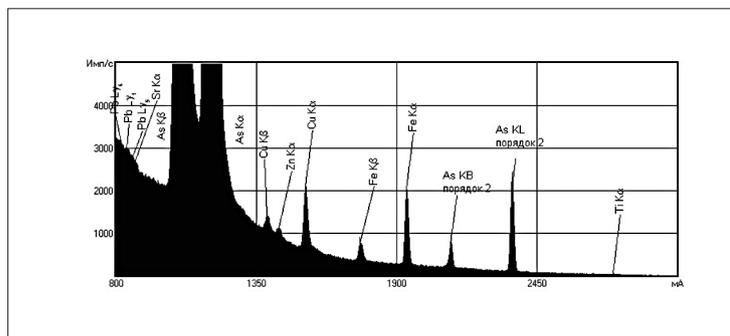


Рис. 1. Спектр рентгеновской флуоресценции образца АНГ № 22

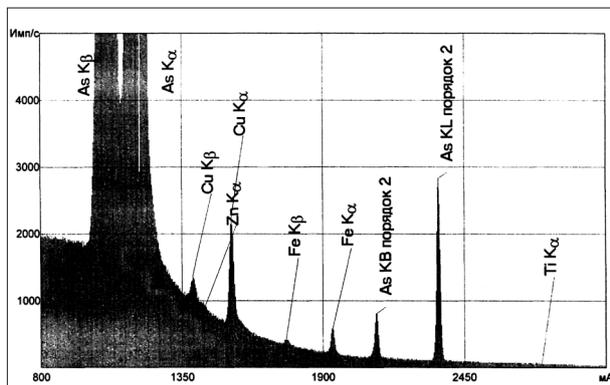


Рис. 2. Спектр рентгеновской флуоресценции образца АНГ № 548

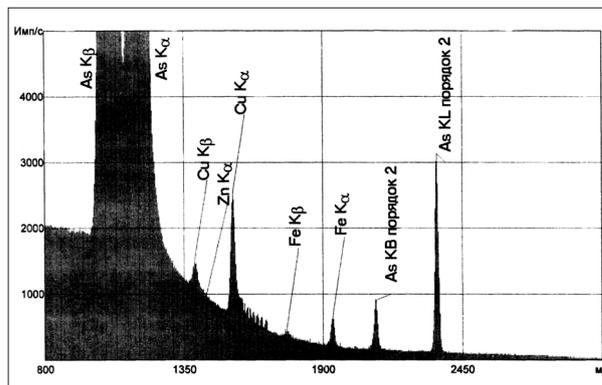


Рис. 3. Спектр рентгеновской флуоресценции образца АНГ № 1

примеси и нерастворимые остатки, образующиеся на стадии щелочной детоксикации люизита. Поскольку ЖРМ содержат значительные избыточные количества щелочи и значение рН равно 14, указанные компоненты, и прежде всего бентонит, при растворении АНГ в воде будут находиться в щелочной среде и взаимодействовать с ней, привнося в раствор то или иное количество растворимых примесей, что в значительной мере может повлиять на качество конечной получаемой продукции.

Дополнительно экспериментально установлено, что образцы АНГ содержат примеси тяжёлых и переходных металлов. Они могут оказывать влияние как на качество продуктов переработки солей, так и определять способ переработки. Содержание металлов в составе образцов АНГ было определено рентгенофлуоресцентным методом анализа. На рисунках 1–3 представлены спектры рентгеновской флуоресценции образцов АНГ.

Видно, что образцы АНГ в своём составе содержат примеси соединений железа, меди, цинка, титана. Количественный состав указанных примесей в образцах АНГ колеблется в значительной степени. Однако основное количество соединений переходных металлов представлено, главным образом, цинком и железом.

Внешние наблюдения за образцами партий АНГ различного состава выявили гигроскопичность продукции, которая будет приводить к необходимости учёта данного фактора при хранении и растаривании продукции. В таблице 2 приведены значения гигроскопичности для одной из партий АНГ, находящихся в контакте с воздушной средой.

Таблица 2
Изменение содержания влаги образца партии № 22 при его хранении на воздухе

Время хранения АНГ на воздухе, мин	Содержание влаги, %
10	0,76
20	1,28
30	2,00
60	3,88
90	5,28
120	6,48
180	8,64
240	10,64
300	12,24
1440	34,48
4062	48,32
5502	52,56

Таблица 3

Физико-химические характеристики АНГ

№ партии	Содержание частиц размером более 3 мм, %	Насыпная плотность, г/см ³	Абсолютная плотность, г/см ³	Угол естественного откоса, град	Удельная теплоёмкость, Дж/г·К
АНГ-10	8,15	1,174 ± 0,007	2,288 ± 0,014	33,5 ± 0,7	0,56 ± 0,01
АНГ-22	11,87	1,233 ± 0,005	2,172 ± 0,013	33,5 ± 0,7	0,66 ± 0,02
АНГ-32	14,12	1,393 ± 0,004	2,154 ± 0,001	33,9 ± 1,6	0,47 ± 0,01
АНГ-38	17,60	1,353 ± 0,015	1,994 ± 0,020	33,5 ± 0,7	2,51 ± 0,05

Таблица 4

Гигроскопичность АНГ при различной относительной влажности воздуха

№ партии	Относительная влажность воздуха, %		
	100	75	35
АНГ-10	204 ± 10	109 ± 6	34 ± 2
АНГ-22	196 ± 10	96 ± 5	17 ± 1
АНГ-32	171 ± 8	107 ± 5	–
АНГ-38	224 ± 11	89 ± 5	–

Видно, что образец при хранении поглощает влагу воздуха, что приводит к увеличению его массы до 50%. Видимо, высокая гигроскопичность опытных партий продукции обусловлена наличием «свободной» щёлочи. Последняя присутствует в системе вследствие гидролиза люизита или гидролиза солей мышьяка (особенно в ходе термического выпаривания раствора ЖРМ).

В таблице 3 приведены сведения о полученных физико-химических параметрах четырёх партий АНГ.

Насыпная плотность – масса единицы объёма сыпучих материалов в их естественном состоянии. В объём входят как поры самих зёрен или гранул, так и пустоты между зёрнами. Поэтому насыпная плотность, как правило, меньше абсолютной плотности монолитного материала, что мы и наблюдаем по результатам измерения этих двух физических величин. Абсолютная плотность в 1,5–2 раза выше насыпной плотности и хорошо коррелирует с плотностью чистых солей хлорида натрия (2,161 г/см³) и метаарсенита натрия (2,301 г/см³). Абсолютная плотность АНГ как многокомпонентной системы, возможно, складывается из значений плотности отдельных компонентов с учётом их мольного состава.

Угол естественного откоса, измеренный для всех партий реакционных масс, оказался одинаков. Это, скорее всего, связано с близким гранулометрическим составом различных партий реакционных масс, для которых был проведён предварительный ситовый отбор на сите с размером ячеек 3 мм. Процент содержания частиц размером более 3 мм кор-

релирует с процентным содержанием нерастворимых в воде веществ по данным входного контроля.

Величины удельной теплоёмкости по величине коррелируют с данными для твёрдого хлорида натрия (0,84 Дж/г·К) и оксида мышьяка (0,48 Дж/г·К). Видимо, здесь, как и в случае измерений плотности многокомпонентной системы, общая удельная теплоёмкость является сложной функцией состава реакционных масс, которая нами не изучалась. Исключением является партия № 38, отличающаяся от остальных образцов АНГ аномально высокой удельной теплопроводностью, равной 2,51 Дж/г·К.

Наиболее интересные данные получены при оценке гигроскопичности АНГ при различной относительной влажности воздушной среды (табл. 4). Вследствие большого содержания щёлочи наблюдается сильная гигроскопичность всех партий реакционных масс. При 100 и 75% относительной влажности воздуха, в течение 3–7 дней первоначально сухие реакционные массы расплывались на воздухе и содержали жидкую фазу. Даже при относительно сухой атмосфере (35% относительной влажности воздуха) гигроскопичность для партий № 10 и № 22 достаточно высока.

Выводы

В работе показано, что «арсенит натрия гидролизный» является сложной многокомпонентной системой переменного состава, в которой можно выделить основные базовые компоненты – мышьяксодежащие (арсенит и арсенат натрия, хлорид и гидроксид натрия). Важ-

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 малорастворимых 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-