

УДК 669.431

На правах рукописи

КАСПЕРСКАЯ АННА АНДРЕЕВНА

«Разработка экологически безопасной технологии обезвреживания высокотоксичных мышьяксодержащих отходов и промпродуктов»

6M070900 – Metallurgia

магистерская диссертация на соискание
академической степени магистра

Научный руководитель:
к.т.н. Куленова Н.А.

Усть-Каменогорск,
2010

Работа выполнена в Восточно-Казахстанском государственном техническом университете им. Д. Серикбаева

Научный руководитель

кандидат технических наук

Куленова Н.А.

Официальные оппоненты

Защита диссертации состоится 27 января 2010 года в 9-00 часов на заседании диссертационного совета при ВКГТУ по адресу ул. Серикбаева, 19

Ученый секретарь
Диссертационного совета

Манашева В.К.

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы. На основании результатов научно-прикладных исследований разработана рациональная и экологически приемлемая технологическая схема переработки мышьяксодержащих промпродуктов и отходов металлургического производства, позволяющая обеспечить высокое извлечение свинца в черновой металл, цинка в возгоны, улучшить качество получаемой продукции.

Основная часть магистерской диссертации состоит из четырех глав, в которых изложены методика исследования и анализ процесса деарсенизации при переработке мышьяксодержащих материалов, результаты лабораторных и опытно-промышленных испытаний обезвреживания высокотоксичных мышьяксодержащих отходов.

Определена термодинамическая вероятность процесса получения железо-мышьякового сплава термической диссоциацией.

Актуальность проблемы. В «Концепции экологической безопасности Республики Казахстан», предусмотрена экологизация экономики путем развития ресурсосберегающих технологий и совершенствования экономических механизмов природопользования, а в стратегии индустриально-инновационного развития Республики Казахстан на 2003-2015 годы» указано на стимулирование деятельности по переработке и использованию отходов.

Мышьяк является одним из постоянных примесей в сырье тяжелых, цветных и благородных металлов.

В природных условиях мышьяк образует более 100 минералов, входит в состав полиметаллических руд, содержащих цинк, свинец, никель, кобальт, медь, серебро, золото, олово, вольфрам и серу.

При переработке руд данных металлов мышьяк концентрируется в полупродуктах, некоторые из них являются оборотными и служат источником получения ценных компонентов и металлов.

Мышьяк является примесью, значительно усложняющей технологию металлургического производства по извлечению основных элементов, что приводит к потерям цветных и редких металлов. При сложившейся кооперации по комплексному использованию сырья между свинцовыми и цинковыми заводами мышьяк циркулирует в технологических схемах, накапливаясь в оборотах, вызывает нарушение производственных процессов.

Основными мышьяксодержащими полупродуктами медных, цинковых и свинцовых производств являются различного рода пыли, медные шликеры, шпейза и др. Извлечение ценных компонентов из этих полупродуктов без предварительного удаления мышьяка затруднено. Это требует разработки специальных технологических переделов по их переработке.

Решению этой проблемы в цветной металлургии был посвящен достаточно большой объем научно-прикладных работ. К наиболее значительным из них следует отнести работы Козьмина Ю.А., Луганова В.А., Чучалина Л.К., Сербы Н.Г., Адрышева А.К., Исабаева С.М., Пашкова Г.Л., Шоинбаева А.Т., Струнникова С.Г. и др.

Однако, несмотря на достигнутые научные и технологические результаты, на действующих предприятиях эта проблема не решена.

Существующие методы вывода мышьяка из производственного цикла, хранения и обезвреживания мышьяксодержащих отходов не всегда отвечают современным требованиям комплексности использования сырья и охраны окружающей среды. До настоящего времени не определены наиболее эффективные и экономичные приемы очистки от мышьяка отходящих газов и стоков, используются устаревшие технологические приемы его выделения в пиро- и гидрометаллургических процессах цветной металлургии. Ограниченность спроса на металлический мышьяк и его соединения предопределяет необходимость выделения его в малотоксичные, слаборастворимые и неокисляющиеся формы, также сказывается на технико-экономических показателях работы предприятий.

В связи с этим большую актуальность приобретают установление эколого-экономического ущерба, наносимого текущими мышьяксодержащими отходами окружающей среде и разработка эффективной технологии по обезвреживанию мышьяка, как из отходов (жидких и твердых), так и промпродуктов.

Объект исследования: конвертерные пыли, арсенат-арсениткальциевые отходы УК МК АО «Казцинк».

Основная идея работы заключается в снижении негативного влияния токсичных мышьяксодержащих отходов на окружающую среду за счет комплексной переработки существующих мышьяксодержащих отходов и промпродуктов.

Цель работы: Разработка экологически безопасной технологии обезвреживания высокотоксичных мышьяксодержащих отходов и промпродуктов с переводом мышьяка в стабилизированную менее токсичную форму по сравнению с арсенитом и арсенатом кальция.

Основные задачи работы.

Опираясь на результаты проведенных ранее научно-исследовательских работ в области обезвреживания мышьяка, сформулированы следующие задачи и определены пути их решения:

- Теоретическое обоснование процессов деарсенизации мышьяксодержащих материалов и получения железомышьякового сплава;
- разработка эффективной технологии обезвреживания мышьяка из отходов и промпродуктов свинцово-цинкового производства с переводом мышьяка в продукт 4-го класса токсичности, позволяющей снизить ПДК по мышьяку в атмо-, гидро- и литосфере региона;
- оценка экологической и экономической эффективности технологии обезвреживания и захоронения, получаемых мышьяксодержащих отходов.

Научные положения, выносимые на защиту

1 Результаты исследований по влиянию различных железосодержащих реагентов, на полноту извлечения мышьяка в железомышьяковый сплав.

2 Результаты исследований по установлению оптимальных параметров пирометаллургического процесса, способствующих более эффективному разделению мышьяка, свинца, цинка и др. металлов по продуктам выплавки;

3 Результаты опытно-промышленных испытаний технологии обезвреживания высокотоксичных мышьяксодержащих отходов и промпродуктов.

Научная новизна работы.

- установлено влияние степени окисления мышьяка в отходах, используемых для пирометаллургического получения железомышьякового сплава
- усовершенствована технология вывода мышьяка из производства в виде железомышьякового сплава, продукта 4-го класса опасности, аналога минерала леллингит;
- разработана аппаратурно-технологическая схема обезвреживания мышьяка из металлургического производства при переработке конвертерных и мышьяксодержащих отходов металлургического производства, ее эколого-экономическая оценка.

Достоверность научных положений подтверждается

- обоснованной постановкой задач диссертационного исследования;
- использованием современных методов системного анализа, физической и аналитической химии, математической статистики и моделирования, дающих достоверные результаты;
- большим объемом лабораторных экспериментов, результаты которых свидетельствуют об эффективности предлагаемых автором технико-экологических решений.

Практическое значение работы заключается в том, что:

- предложен способ вывода мышьяка из производства, позволяющий решить проблему обезвреживания мышьяксодержащих промпродуктов и отходов с обеспечением наибольшей экологической безопасности;
- выбор реагентов и аппаратурного оформления позволяют проводить процесс обезвреживания мышьяка с наилучшими экономическими и экологическими показателями;
- выводы и рекомендации по данной работе могут быть применены на предприятиях цветной металлургии, а также и в других отраслях, имеющих токсичные мышьяксодержащие материалы.

Реализация результатов работы заключается в следующем:

- проведены лабораторные испытания на базе ДГП «ВНИИцветмет» (г. Усть-Каменогорск);
- основные научные и практические результаты магистерской работы обсуждены на техническом совете ТОО Научно-производственном комплексе «Арсенат».

Публикации

По теме диссертации опубликовано 3 работы, в том числе 1 статья в научном 2 статьи в трудах республиканских конференций.

Структура и объем

Диссертация состоит из введения, четырех разделов, заключения, списка использованных источников из 90 наименований, содержит 80 страниц машинописного текста, 30 таблиц, 20 рисунков.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

В первом разделе первой главы приведены данные по анализу по отечественному и мировому опыту в области обезвреживания и захоронения мышьяксодержащих отходов.

Мышьяк в виде разнообразных соединений входит в состав большинства руд тяжелых цветных металлов, при обогащении и металлургической переработке концентрируется в хвостах, промежуточных и отвальных продуктах, сточных водах. Существующие методы вывода мышьяка из производственного цикла, хранения и обезвреживания мышьяксодержащих отходов не всегда отвечают современным требованиям комплексности использования сырья и охраны окружающей среды. До настоящего времени не определены наиболее эффективные и экономичные приемы очистки от мышьяка отходящих газов и стоков, используются устаревшие технологические приемы его выделения в пиро- и гидрометаллургических процессах цветной металлургии. Ограниченность спроса на металлический мышьяк и его соединения предопределяет необходимость выделения его в малотоксичные, слаборастворимые и неокисляющиеся формы, также сказывается на технико-экономических показателях работы предприятий. Необходимость вывода мышьяка из технологических циклов ведет к накоплению отходов, способных загрязнять окружающую среду.

Во втором разделе первой главы описано образование мышьяксодержащих полупродуктов при производстве тяжелых и цветных металлов

При переработке руд этих металлов мышьяк концентрируется в тех или иных полупродуктах, некоторые из них являются оборотными и служат источником получения ценных компонентов и металлов. В процессах обогащения элемент в зависимости от характера сырья ведет себя различно. Из одних он переходит в отвальный продукт в значительной степени ($> 75 \%$), а из других его извлечение может колебаться в пределах 1-10 %. При флотации руд с получением свинцовых и медных концентратов мышьяк в виде сульфидных минералов переходит в концентраты и поступает в дальнейшем в свинцово-цинковое и медное производства.

Мышьяк является примесью, значительно усложняющей технологию металлургического производства по извлечению основных элементов, что приводит к потерям цветных и редких металлов. При сложившейся кооперации по комплексному использованию сырья между свинцовыми, цинковыми и медноплавильными заводами мышьяк циркулирует в технологических схемах заводов, накапливаясь в оборотах, вызывает нарушение производственных процессов.

В третьем разделе первой главы описаны пирометаллургические и гидрометаллургические методы, используемые для снижения токсичности мышьяксодержащих отходов.

К основным методам можно отнести следующие работы:

1. Сплавление мелкодисперсных мышьяковосульфидных осадков с элементарной серой.
2. Перевод несульфидных отходов в плавленные сульфидные.

3. Плавка арсенатных кальциевых отходов после рафинирования черново-го свинца на железомышьяковистую шпейзу.

4. Технологии, включающие обработку вредных отходов вяжущими веществами (известь, гипс, различные виды цементов, глины, золы и другие силикатные материалы), с последующей сушкой смеси и высокотемпературным от-жигом (1000-1500 °С) в печах с получением Smite-бетона, который по результа-там TCLP теста отвечает требованиям захоронения. Вымываемость мышьяка составляет менее 0,1 мг/л.

5. Технология, разработанная ТОО «Арсенат» по получению труднорастворимого малотоксичного соединения - железомышьяковой шпейзы путем со-вместной электроплавки арсенатно-кальциевых отходов и конвертерных пылей свинцового производства при 1100-1300 °С в присутствии стружки железа и коксика .

6. Термическая обработка арсенокальциевых отходов в присутствии извес-ти.

7. Сплавление отходов со шлаками.

8. Спекание их с инертными наполнителями.

9. Механо-химическая обработка мышьяксодержащих отвальных хвостов в присутствии добавок, обработка специальными составами, и др.

10. Одним из вариантов утилизации мышьяксодержащих отходов текущего выхода и, возможно, накопленных отходов, является технология утилизации мышьяксодержащих отходов в виде арсената (или в виде смеси арсената и ар-сенита с долей нерастворимого арсената не менее 50%) в составе твердеющей закладочной смеси, применяемой для заполнения горных выработок.

В первом разделе второй главы представлено теоретическое обоснова-ние процессов деарсенизации мышьяксодержащих материалов. Учитывая хи-мические и физико-химические свойства мышьяка и его соединений, а именно высокую летучесть большинства из них, можно предположить, что при нагре-вании исходного материала в присутствии восстановителей будет происходить отгонка таких соединений, как металлический мышьяк, мышьяковистый ангид-рид, и трисульфид мышьяка. Термодинамические расчеты процессов деарсени-зации представлены в таблицах 1 и 2 и на рисунках 1 и 2.

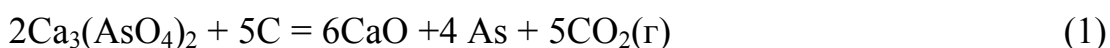


Таблица 1 – Изменение энтропии, энтальпии и изобарно-изотермического потенциала реакции 1 в температурных пределах 300 – 1200⁰ С.

Температура, С	deltaH kJ	deltaS J/K	deltaG kJ	K	Log(K)
300,000	811,956	942,722	271,635	1,747E-025	-24,758
400,000	807,593	935,716	177,716	1,616E-014	-13,791
500,000	802,671	928,908	84,486	1,957E-006	-5,708
600,000	797,132	922,179	-8,068	3,039E+000	0,483

700,000	791,013	915,549	-99,953	2,320E+005	5,366
800,000	784,400	909,084	191,183	2,025E+009	9,306
900,000	872,933	990,486	289,056	7,436E+012	12,871
1000,000	865,391	984,320	387,797	8,162E+015	15,912
1100,000	857,148	978,091	485,918	3,061E+018	18,486
1200,000	848,210	971,811	583,413	4,878E+020	20,688



Таблица 2 – Изменение энтропии, энтальпии и изобарно-изотермического потенциала реакции 2 в температурных пределах 300 – 1200⁰ С.

T	Delta H	Delta S	Delta G	K	Log(K)
C	kJ	J/K	kJ		
300,000	394,722	1505,887	-468,377	4,893E+042	42,690
400,000	415,437	1540,826	-621,769	1,785E+048	48,252
500,000	406,574	1528,569	-775,240	2,400E+052	52,380
600,000	396,430	1516,246	-927,481	3,087E+055	55,490
700,000	385,059	1503,928	1078,489	7,827E+057	57,894
800,000	372,594	1491,743	1228,271	6,166E+059	59,790
900,000	454,589	1567,327	1384,120	4,298E+061	61,633
1000,000	439,865	1555,289	1540,251	1,579E+063	63,198
1100,000	423,937	1543,251	1695,178	3,090E+064	64,490
1200,000	406,847	1531,242	1848,902	3,660E+065	65,563

Во втором разделе второй главы представлены результаты обследования арсената и арсенита кальция свинцового производства УК МК АО «Казцинк» расчетным методом и арсената кальция методом биологического тестирования. Представлены сведения о гидрохимическом воздействии отвалов мышьяковистых шламов и отвального поля УК МК АО «Казцинк».

При расчете на токсичность арсенита и арсената кальция K_i приняты следующие положения:

1. При отсутствии ПДК почвы для рассматриваемых ингредиентов расчет проводят по значениям ЛД 50.

2. При отсутствии сведений о ЛД 50 расчет проводят по значению эквивалента ЛД 50, определенному по классу опасности соединения в воздухе рабочей зоны.

3. Расчет токсичности рассматриваемых ингредиентов проводят по коэффициенту летучести ингредиента, содержанию ингредиента в общей массе обследуемого материала (C_B), кг/кг; растворимости ингредиента в г/100г воды (S) при 25°C, отнесенная к 100.

4. Из рассчитанных K_i выбирают 3 минимальных значения, причем $K_1 < K_2 < K_3$. Кроме того, должно выполняться условие $2K_1 \geq K_3$

Суммарный индекс токсичности рассчитывают по формуле:

$$K_{\Sigma} = \frac{1}{n^2} \sum_{i=1}^n K_{\Sigma}$$

где n — число индексов токсичности ($n \leq 3$).

Если условие ($2K_1 \geq K_3$) не выполняется, то берут два минимальных значения K_i и тогда $n = 2$.

По значению K_{Σ} определяют класс токсичности обследуемого материала,

5. Для расчета используют значения ЛД 50 и класс опасности наиболее токсичных соединений возможных при данном наборе ингредиентов.

6. При расчете индексов токсичности за растворимость принято фактическое содержание ингредиента в водной вытяжке. Коэффициент F в формуле равен 0, т.к. все соединения, содержащиеся в отходах, нелетучи.

Результаты расчетов представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 - Результаты расчета индексов токсичности для арсенита кальция

№ п/п	вхв	КО	S	C_B	ЛД50	lg ЛД 50	K_i рас-четн.
1	$Ca(AsO_2)_2$	1	0,00039	0,423	15	1,18	2,8
2	CaO	2	0,00061	0,257	150	2,18	8,5
3	ZnO	2	0,000001	0,0098	150	2,18	222
4	PbS	1	0,000001	0,0025	15	1,18	472
5	CuS	2	0,000002	0,0024	150	2,18	908
6	CdO	-	0,000001	0,0034	67	1,83	538
7	MnO_2	2	0,000002	0,00087	150	2,18	2500
8	Sb_2O_3	-	0,000004	0,0032	172	2,24	699

Таблица 2 - Результаты расчета индексов токсичности для арсената кальция

№ п/п	вхв	КО	S	Св	ЛД50	lg ЛД 50	K _i расчетн.
1	Ca(AsO ₂) ₂	1	0,0010	0,398	15	1,18	3,0
2	CaO	2	0,00005	0,282	150	2,18	7,7
3	ZnO	2	0,000001	0,00037	150	2,18	5876
4	PbS	1	0,000001	0,00098	15	1,18	1203
5	CuS	2	0,000002	0,00005	150	2,18	41923
6	CdO	-	0,000001	0,00001	67	1,83	166364
7	MnO ₂	2	0,000002	0,00008	150	2,18	26585
8	Sb ₂ O ₃	-	0,00001	0,051	172	2,24	44

Суммарный индекс токсичности арсенита кальция.

Берем 3 наименьших значения коэффициентов

$$K_1 = 2,8, K_2 = 8,5 \text{ и } K_3 = 222$$

Условие $2K_1 \geq K_3$ не выполняется, поэтому для расчета K_{Σ} используем K_1 и K_2 .

$$K_{\Sigma} = (2,8 + 8,5)/4 = 2,8$$

Суммарный индекс токсичности арсената кальция .

Берем 3 наименьших значения коэффициентов

$$K_1 = 3,0, K_2 = 7,7 \text{ и } K_8 = 44.$$

Условие не выполняется, поэтому для расчета K_{Σ} используем K_1 и K_2 .

$$K_{\Sigma} = (3,0 + 7,7)/4 = 2,7$$

Если при расчете суммарных индексов токсичности соблюдается $1,3 < K_{\Sigma} < 3,4$, то обследуемые материалы относятся ко 2 классу токсичности (высокоопасные).

Определение класса опасности арсената кальция проводили методом биологического тестирования. Тестирование проводили, как с исходным экстрактом, так и с его разведениями 1:1000 и 1:10000. pH раствора соответственно составляли соответственно 6,5 и 6,8. Тестирование проводили с использованием представителей низших ракообразных *Daphnia magna*. Результаты тестирования показали острое токсическое воздействие всех разведений.

На основании полученных данных и в соответствии с критериями отнесения опасных отходов классу опасности для окружающей природной среды исследуемый материал (арсенат кальция) относится к 1-му классу опасности.

В третьем главе приведены результаты исследований по влиянию различных железосодержащих реагентов, на полноту извлечения мышьяка в железомышьяковый сплав

Для переработки мышьяксодержащих материалов в качестве основного железосодержащего материала использовали различные реагенты:

1. Соколово-Сарбайский железный концентрат, содержащий 66,12 % железа в виде магнетита.

2. Магнитная фракция клинкера, содержащая 58 % железа в виде магнетита.

3. Железная стружка (96% Fe).

Исследования показали, что при одинаковых объемах переработки общей шихты использование в качестве реагента только железной стружки позволит переработать наибольшее количество мышьяксодержащих продуктов и вывести соответственно больше мышьяка в железо-мышьяковый сплав и шлаки, таблица 3.

Таблица 3 Расчётное количество выводимого мышьяка при использовании различных железосодержащих реагентов

	Железная стружка	Железный концентрат + ж. стружка	Магнитная фракция клинкера + ж. стружка
В железо-мышьяковый сплав	36,62	32,026	34,078
В шлак	0,66	1,029	1,347
ИТОГО	37,28	33,055	35,425

В четвертой главе приведено влияние степени окисления мышьяка в отходах, используемых для пирометаллургического получения железомышьякового сплава, а также распределение мышьяка по продуктам выплавки при переработке арсенита и арсената кальция и распределение мышьяка по продуктам выплавки при переработке арсената кальция. Усовершенствованная технологическая схема приведена на рисунке 3.

Произведен расчет класса опасности расчет железомышьякового сплава, полученного из отходов УК МК АО «Казцинк» расчетным методом и методом биологического тестирования. На основании полученных данных и в соответствии с критериями отнесения опасных отходов классу опасности для окружающей природной среды исследуемый образец отнесен к 4-му классу опасности.

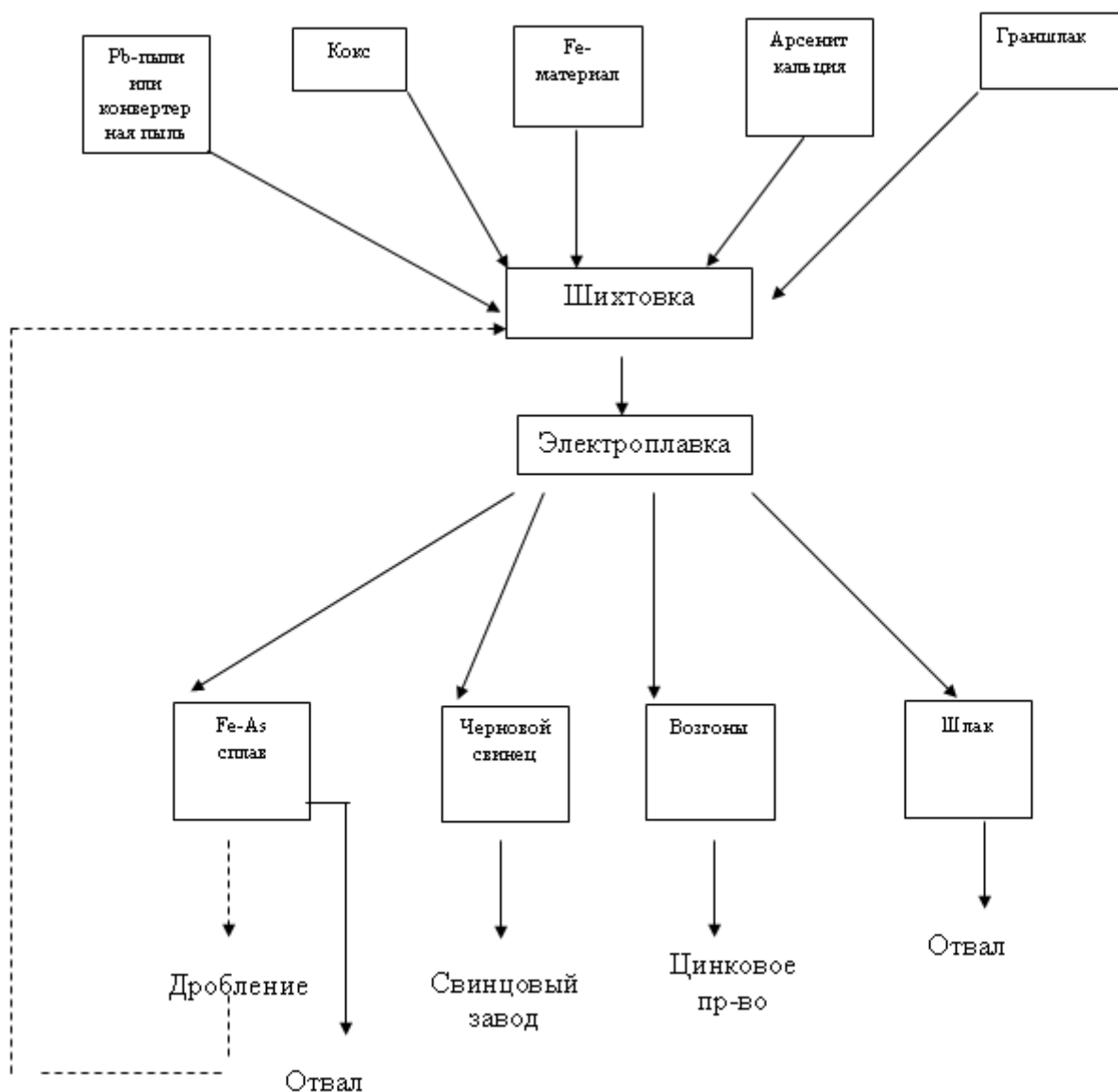


Рисунок 3 - Технологическая схема переработки мышьяк содержащих материалов.

Заключение:

В магистерской работе изучена экологическая проблема переработки мышьяк содержащего сырья на металлургических предприятиях. Изучен отечественный и мировой опыт в области обезвреживания и захоронения мышьяк содержащих отходов. Рассмотрены варианты и предложены меры по обезвреживанию и захоронению высокотоксичных мышьяк содержащих отходов, обеспечивающие снижение их отрицательного воздействия на окружающую среду.

Расчетным методом был определен класс опасности арсената и арсенита кальция, которые являются отходами предприятия УК МК АО «Казцинк».

Методом биотестирования был определен класс опасности арсената кальция.

Проведены исследования по выбору железосодержащих реагентов для получения железомышьякового сплава пирометаллургическим способом.

Исследовано влияние степени окисления мышьяка в перерабатываемых мышьяксодержащих отходах на распределение мышьяка по продуктам выплавки.

На основании исследований можно сделать вывод в том, что мышьяк в степени окисления +3, являясь более летучим веществом частично концентрируется в возгонах (извлечение составляет до 8%). Для снижения циркуляции мышьяка в производстве целесообразно не доводя до получения арсенита кальция, мышьяк переводить в высшую степень окисления (+5) в мышьяксодержащих растворах.

Эколого-экономическое обоснование предлагаемого способа обезвреживания мышьяксодержащих растворов подтверждает экологическую и экономическую целесообразность данной технологии.

Список опубликованных работ по теме диссертации

1 Ван Е.Ю., Касперская А.А. Циркуляция мышьяка в производстве свинца и меди// Творчество молодых – инновационному развитию Казахстана: материалы X Республиканской научно-технической конференции студентов, магистрантов, аспирантов и молодых ученых, 22-23 апреля 2010.

2 Ван Е.Ю., Касперская А.А. Теоретические основы получения железомышьякового сплава термической диссоциацией // Творчество молодых – инновационному развитию Казахстана: материалы X Республиканской научно-технической конференции студентов, магистрантов, аспирантов и молодых ученых, 22-23 апреля 2010.

3 Ван Е.Ю., Куленова Н.А., Касперская А.А. О переработке минеральных техногенных образований медного производства// Экология урбанизированных территорий: материалы II Экологического форума, 18-20 мая 2010.