

**УДК: 546. 19:546.13:667.641****О.І. НАЛИВАЙКО**, к.т.н., доцент

Полтавський національний технічний університет ім. Юрія Кондратюка, м. Полтава

Г.Г. ВЛАСЕНКО, к.т.н., заступник начальника управління

Кабінет Міністрів України, м. Київ

ТЕХНОЛОГІЯ І ОБЛАДНАННЯ ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ ОКСИДУ МИШ'ЯКУ (III) ВИСОКОГО СТУПЕНЯ ЧИСТОТИ ІЗ ВІДХОДІВ МЕТАЛУРГІЙНОГО ВИРОБНИЦТВА

Розроблено функціональну схему безперервного отримання оксиду миш'яку (III) із металургійного шламу. Наведено і рекомендовано технологію та обладнання для практичного вирішення питань захисту навколишнього природного середовища від забруднення у процесі виробництва.

оксид миш'яку (III), функціональна схема, сублімація, відходи, технологія, опис обладнання

Проблема отримання речовин особливої чистоти постає через підвищений попит на світовому ринку на продукцію, що містить миш'як, досить широкого спектру і сфер застосування (електроніка, медицина, сільське господарство, виробництво скла, шкіряна промисловість, обробка деревини, виробництво біостійких фарб та ін.). Разом з тим природні джерела миш'яку, наприклад, мідно-миш'яковисті і золото-миш'яковисті руди, частка яких у виробництві миш'яку становить до 70 %, містять його до 15 %.

Важливою є та обставина, що на відміну від традиційних виробників цієї продукції (Швеція, Франція, Мексика, Намібія, Перу), які використовують для виробництва такі мінерали, як арсенопірит (FeAsS), реальгар (As_4S_4), аурипігмент (As_2S_2), Україна і низка країн колишнього Радянського Союзу, не маючи таких мінералів, можуть використовувати як сировину висококонцентровані відходи кольорової металургії. У складі цих відходів більше 50 % оксиду миш'яку і, крім того, важкі тугоплавкі метали, зокрема вольфрам, молібден та ін.

Сучасне виробництво і природокористування неможливе без екологічної оптимізації виробничих процесів.

Найбільш актуальною є маловідходна технологія, яка передбачає сукупність технологічних процесів і засобів їх здійснення, найповніше використання в процесі виробництва сировинних ресурсів з мінімальною кількістю шкідливих для навколишнього природного середовища відходів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій, в яких започатковано вирішення цієї проблеми, засвідчив, що вже з початку ХХ сторіччя існувало виробництво оксиду миш'яку, але у доступній науковій і патентній літерату-

рі не знайдено робіт з детальним описом обладнання і технології отримання високочистого оксиду миш'яку методом сублімації у промисловому масштабі.

Оксид миш'яку, як правило, отримують шляхом окислювального обпалення руди, що містить миш'як, однак дані з технології виробництва і особливо рафінування оксиду миш'яку досить обмежені. Відомо тільки те, що основні проблеми у технології пов'язані з виділенням оксиду миш'яку із газового потоку. Враховуючи, що As_2O_3 є сильнотоксичною отруйною речовиною, для унеможливлення попадання його в навколишнє природне середовище при виробництві доводилося створювати складну систему тканинних рукавних фільтрів.

У промислових умовах оксид миш'яку (As_2O_3) виробляється або в склоподібному стані або у вигляді «миш'якового борошна». Залежно від цього застосовувались відповідне обладнання і технологічні прийоми. Склоподібний оксид миш'яку отримують безпосередньо в субліматорі на металевих кожухах при 275–400 °С.

На сьогодні актуальним завданням є розвиток вітчизняної сировинної бази за рахунок впровадження нових рентабельних технологічних процесів вилучення із вторинних джерел мінеральної сировини цінних продуктів і матеріалів.

Одним із видів твердих відходів виробництва у кольоровій металургії є відпрацьовані металургійні шлами. Як правило, вони містять у своєму складі значну кількість сумішей, у т.ч. миш'як. Нагромадження таких шламів на звалищах негативно впливає на довкілля в регіонах з такими металургійними підприємствами. А між тим, шлами можуть піддаватися вторинній переробці з вилученням оксиду миш'яку.

На території України як потенційна сировина для отримання сполук миш'яку можуть використовуватися некондиційні і заборонені до застосування пестициди, що містять миш'як, а також руди і концентрати Керченського залізородного родовища і Нікопольсько-Марганецького родовища марганцевих руд.

Використання відходів як сировинної бази дозволяє ліквідувати дефіцит у миш'яку і його сполуках, необхідних у металургії, медицині, електроніці та інших галузях народного господарства.

Ця робота присвячена розгляду невирішених (за нашими даними) принципів отримання рафінованого оксиду миш'яку (III) методом сублимації на обладнанні, виготовленому із металу, а також аналізу, дослідженню фізико-хімічних властивостей і використанню відходів виробництва і споживання. Останнє передбачає використання відходів виробництва і споживання для отримання цінного хімічного продукту, яким є оксид миш'яку (III), безперервним методом із шламів, що містять миш'як, зі ступенем вилучення 94,7–99,4 %.

У цій роботі наводяться дані експериментальних досліджень щодо розробки методів вилучення оксиду миш'яку (III) і оцінюється можливість отримання оксиду миш'яку (III) зі ступенем чистоти 99,0–99,99 мас. %. Термодинаміка і кінетика утворення нових фаз в процесах сублимації – десублимації детально викладена у працях [1, 2].

Обладнання, яке необхідне для забезпечення ефективного технологічного процесу сублимації оксиду миш'яку високого ступеня чистоти, має відповідати таким вимогам: безперервність процесу, термостійкість, герметичність.

Якість і кількість продукту при сублимаційному очищенні речовин багато в чому залежать від вибору технологічної схеми проведення сублимації. У масштабах виробництва отримують, як правило, технічні марки оксиду миш'яку. При рафінуванні, використовуючи спеціальні матеріали для обладнання (фарфор, деревину), вдалося отримати товарний продукт із вмістом оксиду миш'яку до 99,8 %.

З урахуванням вищезазначеного розроблено і випробувано на першому етапі найбільш просту схему, в якій зони сублимації і десублимації поєднані в одному апараті (модулі) періодичної дії. Принципова конструктивна схема установки для вилучення оксиду миш'яку (III) при зниженому тиску і його очищенні показана на рис. 1.

Реактор складається з дозатора, випарника, пиле-вловлювача, шнека для вивантаження продукту. Випарник (ємність для завантаження вихідного продукту – сировини) розміщується у високотемпературній зоні, де відбувається возгонка оксиду миш'яку (III). Продукти возгонки із випарника потрапляють у розріджену зону конденса-

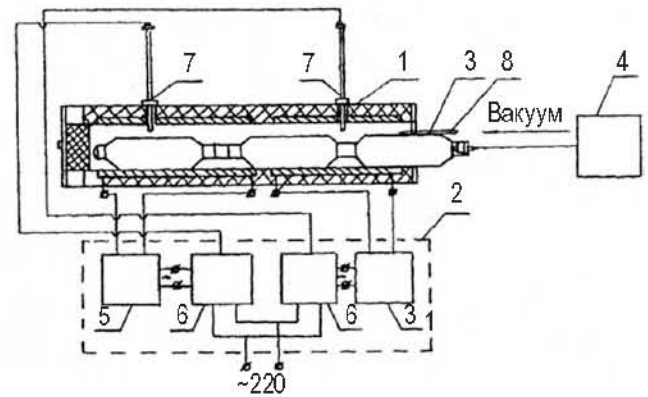


Рисунок 1 – Функціональна схема установки вилучення оксиду миш'яку (III) із сировини методом вакуумтермічної сублимації:

- 1 – електрична нагрівальна піч; 2 – система автоматичного регулювання температури; 3 – реактор; 4 – фільтр поглинання пилу; 5 – регулятори напруги; 6, 8 – автоматичні стабілізатори температури; 7 – датчики температури

торів, де створюються умови для роздільної кристалізації сумішей. Залежно від ступеня чистоти продукту, що отримується, процеси сублимації здійснюються у необхідну кількість циклів [3, 4].

На рис. 2–4 наведено дифрактограми зразків сировини, що використовується для вилучення сполук миш'яку.

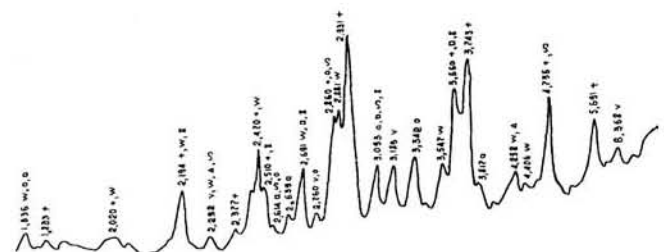


Рисунок 2 – Дифрактограма зразка шламу після оброблення водою – нерозчинна у воді частина:
 + – $FeWO_4$; v – As_2O_3 ; W – Fe_2WO_6 ; ∞ – $CaWO_4$; – $FeAsO_4$;
 o – $Ca_2As_2O_7$; □ – WO_3 ; Δ – α – SiO_2

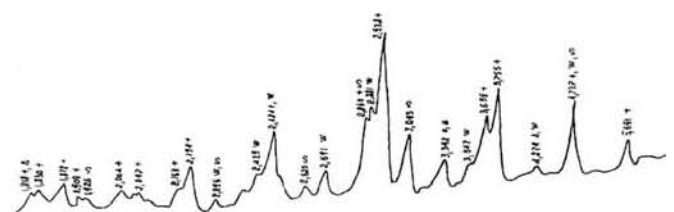


Рисунок 3 – Дифрактограма зразка шламу, обробленого водою і прокаленого при 900 °C:
 + – $FeWO_4$; W – Fe_2WO_6 ; ∞ – $CaWO_4$; o – $Ca_2As_2O_7$; Δ – α – SiO_2

На рис. 5 приведено конструктивну схему сублимаційно-десублимаційного модуля відповідно до принципової схеми (рис. 1).

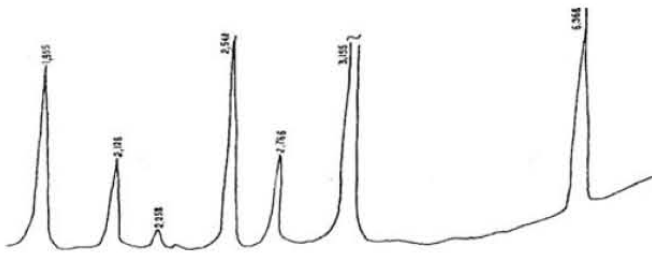


Рисунок 4 – Дифрактограма зразка As_2O_3 , отриманого з фільтрату після оброблення шламу водою

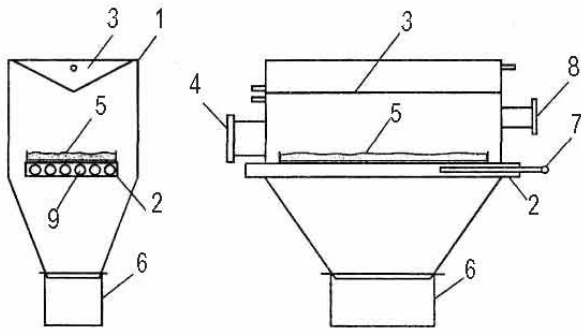


Рисунок 5 – Сублімаційно-десублімаційний модуль:

- 1 – корпус реактора; 2 – нагрівальна плита; 3 – ванна-відбивач,
- 4 – люк; 5 – противень з сировиною; 6 – приймач продукції;
- 7 – термопара; 8 – фланець; 9 – ТЕНи

На базі установки (рис. 1, 5) розроблено варіант технологічної схеми основного виробництва безперервної дії (рис. 6).

Послідовність операцій з отримання оксиду миш'яку в установці безперервної дії: шламу, що містить миш'як, завантажується у бункер-дозатор сировини; у робочій високотемпературній зоні установки (зона нагріву) створюють необхідну температуру за допомогою нагрівальних елементів. При досягненні у робочій зоні необхідної температури підключаються до вакуумної лінії, отримуючи необхідну вакуум-позицію, і розпочинають подачу сировини у високотемпературну зону установки за допомогою шнека, який працює від електродвигуна.

Проходячи високотемпературну зону нагріву, сировина піддається обпаленню, в процесі чого оксид миш'яку, що виділяється, через перфоровані отвори труби відводиться у конденсатор, де відбувається конденсація аерозолу оксиду і його переміщення у збірник. Відпрацьований матеріал, що пройшов високотемпературну зону установки, скупчується у збірнику. Подача вихідної сировини в бункер установки здійснюється безперервно, а відпрацьований шлам, що пройшов високотемпературну зону, у збірнику скупчується тимчасово.

Технологія безперервного процесу отримання оксиду миш'яку порівняно з періодичними технологіями дозво-

ляє зменшити затрати праці, пов'язані з завантаженням вихідної сировини і вивантаженням відпрацьованого матеріалу, позбутися втрат часу на розігрів-охолодження реактора періодичної дії і, звичайно, значно скоротити енергозатрати. У цілому це призводить до підвищення продуктивності процесу отримання оксиду миш'яку із сировини, що містить цей цінний продукт, і знижує енергоємність технології. Окрім того, перфорована труба, в якій переміщують за допомогою пристрою шнекового типу шлам у робочу зону (тут відбувається утворення аерозолу оксиду миш'яку і його відділення від відпрацьованого матеріалу), унеможливує процес захоплення з продуктом пилу вихідного шламу, що забезпечує отримання оксиду миш'яку необхідного ступеня чистоти.

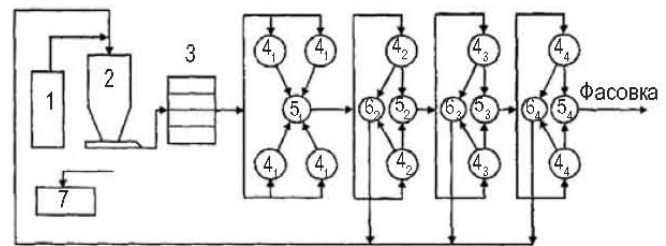


Рисунок 6 – Варіант технологічної схеми основного виробництва:

- 1 – контейнер для транспортування сировини;
- 2 – бункер-дозатор сировини; 3 – сушильний шкаф;
- 4₁, 4₂, 4₃, 4₄ – субліматори/десубліматори з водяною «сорочкою»; 5₁, 5₂, 5₃, 5₄ – збірники-дозатори;
- 6₁, 6₂, 6₃, 6₄ – збірники готового продукту; 7 – шлакозбірник

Отриманий за даною технологією оксид миш'яку (III) перевищує вимоги до чистоти продукту за ГОСТ «Ангідрид миш'яковистий, ОСЧ 23-2» (мас. %): As_2O_3 – 99,99; Cu – $5 \cdot 10^{-6}$; Fe – 10^{-5} ; Mn – $5 \cdot 10^{-6}$; Ni – $5 \cdot 10^{-6}$; V – $5 \cdot 10^{-6}$; Cr – $5 \cdot 10^{-6}$; Co – 10^{-6} ; S – $5 \cdot 10^{-5}$; C – $3 \cdot 10^{-4}$; Ti – $5 \cdot 10^{-6}$; Al – $5 \cdot 10^{-5}$; Ca – $5 \cdot 10^{-6}$; Mg – $5 \cdot 10^{-5}$; Pb – $5 \cdot 10^{-6}$; Se – $5 \cdot 10^{-6}$; Si – $5 \cdot 10^{-4}$; Zn – $5 \cdot 10^{-6}$; Sn – $5 \cdot 10^{-6}$; Te – $5 \cdot 10^{-5}$; Cd – $5 \cdot 10^{-5}$; Ag – $5 \cdot 10^{-6}$; Bi – $5 \cdot 10^{-6}$; W – $5 \cdot 10^{-5}$; Mo – $5 \cdot 10^{-5}$.

Поставлене завдання вирішується так: у способі отримання оксиду миш'яку із сировини, що містить його, основні процеси – це випалення сировини при температурі вище $400^\circ C$ з подальшою конденсацією цільового продукту; підтримання температури в зоні нагріву в інтервалі $400-850^\circ C$ і проведення обпалення сировини при остаточному тиску 150–500 мм рт.ст.; процес завантаження здійснюють в безперервному режимі дозатором в зоні нагріву для отримання продукту необхідної якості (табл. 1).

Експериментально встановлено, що при завантаженні шламу 3,73 кг (100 %) на основну речовину оксиду

миш'яку (III) із вмістом As_2O_3 не менше 99,9 мас. % припадає 1 кг (26,81 %), далі склоподібний оксид миш'яку із вмістом As_2O_3 не менше 98 мас. % – 1,56 кг (41,82 %), 1,1 кг (29,49 %) – шлак, а решта 0,01 кг (1,88 %) – волога.

Таблиця 1 – Вихід оксиду миш'яку (III) залежно від технологічних режимів

Температура зони нагрівання, °С	Залишковий тиск, мм рт. ст.	Ступінь вилучення оксиду миш'яку, %	Вміст основної речовини у продукті, %
350	150	32,3	99,42
400	150	96,3	98,77
500	150	92,1	–
600	150	97,1	97,64
700	150	96,2	97,62
800	150	95,1	97,55
850	150	94,7	97,32

Дані табл. 1 свідчать, що зниження температури робочої зони установки нижче за $T = 400$ °С призводить до різкого падіння ступеня вилучення оксиду миш'яку із шлаків, що пояснюється низьким тиском парів AS_2O_3 при температурах нижчих за $T = 400$ °С. Верхній поріг $T = 850$ °С пояснюється тим, що при робочих температурах в установці більших за $T = 850$ °С спостерігається процес плавлення відпрацьованих шлаків, що призводить до зупинення шнека і поломки електромотору.

У табл. 1 наведено значення вмісту As_2O_3 у зразках залежно від кількості стадій сублімації оксиду миш'яку. Запропоноване технічне рішення для отримання оксиду миш'яку (III) показує принципову можливість отримання рафінованого кінцевого продукту методом сублімації на обладнанні, виготовленому із металу.

Таким чином, запропонований варіант технологічної схеми основного виробництва дозволяє значно збільшити продуктивність, позбутися проблеми «льодоутворення» As_2O_3 і підвищити якість продукту на кожній стадії

очищення. Конструкція має компактний вигляд, зручна в роботі, екологічно безпечна і повністю відповідає зазначеним вище вимогам.

ВИСНОВКИ

На основі експериментальних даних моделювання процесів сублімації-десублімації при пониженому тиску розроблено технологію і виготовлено спеціальне обладнання для вилучення оксиду миш'яку (III) контактним способом із відходів виробництва у безперервному процесі.

Розроблено технологічну схему безперервного процесу отримання оксиду миш'яку (III) вищого ступеня чистоти з необхідним для забезпечення цього процесу обладнанням, яке виготовлене, на відміну від раніше існуючих зразків, не у склі, а у металі.

БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

1. Капашин В.П. Научные основы переработки высокотоксичных мышьяксодержащих композиционных материалов : автореф. дисс.... д-ра техн. наук : спец. / В.П. Капашин. – Саратов: СГТУ, 2000. – 48 с.
2. Горелик А.Г. Десублимация в химической промышленности / А.Г. Горелик, А.В. Амитин. – М. : Химия, 1986. – 212 с.
3. Выделение оксида мышьяка (III) из отходов гидрометаллургического производства методом хлорирования / С.П. Муштакова, В.П. Капашин, А.И. Наливайко, Л.Ф. Кожина, // Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2000. – № 5. – С. 85.
4. Пат. 2163889 Российская Федерация, МПК7 C01G28/00, C22B30/04. Способ получения оксида мышьяка / Демахин А.Г., Наливайко А.И., Косенко С.И. ; заявитель и патентообладатель Саратовский гос. у-т. ; № 2000104661 ; заявл. 24.02.00 ; опубл. 10.03.01, Бюл. № 7. – 3 с. : ил.

Поступила в редакцию 23.06.2009

Разработана функциональная схема непрерывного получения оксида мышьяка (III) из металлургического шлака. Приведено и рекомендовано для практического решения вопросов защиты окружающей природной среды от загрязнения в процессе производства

Functional scheme of continuous preparation of arsenic (III) oxide from metallurgical slag is developed. Technology and equipment for practical solution of environmental protection problems against industrial pollution are recommended.